Farbenchemisches Praktikum

von

Möhlau & Bucherer



Farbenchemisches Praktikum

zugleich Einführung

in die Farbenchemie und Färbereitechnik

von

Dr. Richard Möhlau und **Dr. Hans Th. Bucherer**

Professoren an der Technischen Hochschule zu Dresden

Nebst sieben Tafeln mit Ausfärbungsmustern



Leipzig

Verlag von Veit & Comp.

1908

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Vorwort.

Die Erkenntnis, daß die Lehren der organischen Chemie einen Besitz von nur zweifelhafter Festigkeit und Sicherheit für alle diejenigen darstellen, die nicht durch synthetische Arbeiten einen etwas tieferen Einblick in den Mechanismus organischer Reaktionen erlangt haben, hat sehr bald dazu geführt, die Darstellung organischer Übungspräparate, als einen nützlichen und notwendigen Bestandteil praktischer Arbeit, der Laboratoriumstätigkeit anzugliedern.

Die große technische Bedeutung, die im Laufe der Jahrzehnte die Teerfarbenindustrie insbesondere in Deutschland erlangt hat, eine Bedeutung, die sie in die vorderste Reihe aller Industriezweige überhaupt rückt, und die in ihrer ganzen Größe am deutlichsten hervortritt in den Zahlen, die die inländische Erzeugung und die Ausfuhr nach dem Auslande zum Ausdruck bringen, hat diesem Spezialgebiet chemischen Schaffens im allgemeinen nicht die Berücksichtigung von seiten der deutschen Hochschulen verschaffen können, auf die es wohl mit Recht Anspruch machen darf. Das Gleiche gilt auch für das nicht minder wichtige Gebiet der Färbereitechnik, das gleichzeitig und in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Wachsen der Teerfarbenindustrie immer mehr zu einem Zweig gewerblicher Tätigkeit geworden ist, auf dem die chemische Wissenschaft die führende Rolle übernommen hat. Es bedarf nur eines flüchtigen Blickes auf die große Zahl der von den Farbenfabriken herausgegebenen, in durchaus wissenschaftlichem Geiste verfaßten Broschüren über die Anwendung ihrer Farbstoffe in der

Färberei, um alsbald zu erkennen, daß mit den alten Farbstoffen aus früheren Zeiten auch die empirischen Methoden verschwunden sind, um den auf wissenschaftlicher Grundlage beruhenden Färbemethoden Platz zu machen. Aber trotz der glänzenden Entwicklung dieser für die Volkswirtschaft so wichtigen Industrie, und obwohl diese Industrie schon seit Jahrzehnten, wie kaum eine zweite, sich der intensivsten wissenschaftlichen Durcharbeitung zu erfreuen hat, erlangt doch nur ein verhältnismäßig kleiner Teil der an deutschen und außerdeutschen Hochschulen studierenden Jünger unserer Wissenschaft eine angemessene Vorstellung von dem Umfang und der Bedeutung dieses Wissensgebietes. So ist das im Jahre 1893 an der Technischen Hochschule Dresden begründete Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik, das in erster Linie die Vorbildung zu Farben- und Textiltechnologen, zu Chemikern für Farbenfabriken, Färbereien und Bleichereien sowie zu Koloristen für Zeugdruckereien bezweckt, das einzige in seiner Art in Deutschland geblieben, und doch dürfte das von Dresden gegebene Beispiel auch für andere Hochschulen — wenn auch zunächst nur in verkleinertem Maßstabe und im Rahmen der bisherigen Einrichtungen — nachahmenswert erscheinen. Durch das erwähnte Laboratorium wird an der Dresdner Hochschule allen Studierenden der chemischen Abteilung, auch wenn sie sich den genannten Sondergebieten nicht ausschließlich zu widmen beabsichtigen, Gelegenheit geboten, im Anschluß an die Vorträge über Farbenchemie und Färbereitechnik, sich mit den grundlegenden Methoden, die in jenen beiden Industriezweigen Anwendung finden, vertraut zu machen und dadurch ihre theoretischen Kenntnisse zu erweitern und zu vertiefen. Und zwar dient dazu ein besonderes, zurzeit von den Verfassern geleitetes Praktikum, das im Wintersemester 8 und im Sommersemester 12 Wochenstunden umfaßt.

Unsere Erfahrungen haben uns im Laufe der Zeit zu der Erkenntnis geführt, daß auf die Dauer ein die Praktikanten nach jeder Richtung im gewünschten Maße fördernder und dabei die Leiter des Praktikums nicht über Gebühr anstrengender Unterrichtsbetrieb nur möglich ist, wenn den Studierenden schriftliche Unter-

lagen zu Gebote stehen, die ihnen gestatten, sich auf ihre Aufgaben in ausreichender Weise vorzubereiten, damit die Erläuterungen, die vor und während der Arbeit zu erteilen sind, auf fruchtbaren Boden fallen und insbesondere auch das richtige Verständnis finden, das in allen Fällen die erste Voraussetzung für eine ersprießliche praktische Laboratoriums-Tätigkeit bildet. Es hieße auch, in Anbetracht der nicht unbeträchtlichen Schwierigkeiten, die die meisten Farbstoffsynthesen sowohl einem gründlichen theoretischen Erfassen als auch der praktischen Durchführung bieten, die Leistungsfähigkeit ungeübter Kräfte überschätzen und ihnen mehr zumuten als billigerweise zu verlangen ist, wenn man erwarten wollte, daß derjenige, der längere Ausführungen über einen ihm in den Einzelheiten meist ziemlich fremden und dazu noch einigermaßen schwierigen Stoff einmal angehört hat, alles im Gedächtnis behalte, so daß er auch nach 14 Tagen, oder gar nach noch längerer Zeit, imstande wäre, das Gehörte in richtiger Weise wiederzugeben. Und gerade auf diese Einzelheiten, auf die scheinbar geringfügigen, in Wirklichkeit aber sehr oft ausschlaggebenden Umstände, die bei der Farbstoffsynthese eine so große Rolle spielen, auf sie kommt es uns an; denn sie sind es, die der farbenchemischen und färberischen Tätigkeit ihr eigenartiges Gepräge verleihen; und diese Einzelheiten bei der Farbstoffdarstellung sind es auch, die der Studierende aus den Lehrbüchern sich nur schwierig heraussuchen kann, in den meisten Fällen aber gar nicht findet, weil sie überhaupt nicht in ihnen enthalten sind.

Alle diese Erwägungen, die uns längere Erfahrungen beim Unterricht an die Hand gaben, haben die Entstehung des vorliegenden Buches veranlaßt, das wir der Öffentlichkeit übergeben in der Hoffnung, allen denjenigen einen Dienst zu erweisen, bei denen die Überzeugung von der Wichtigkeit der Farbenchemie und Färbereitechnik sich in den Wunsch umgesetzt hat, die Methoden kennen zu lernen, nach denen auf diesem wissenschaftlich und technisch gleich bedeutsamen Gebiete gearbeitet wird.

Obwohl dadurch in großen Umrissen das Ziel angedeutet ist, das wir uns bei der Abfassung des vorliegenden Werkchens steckten,

nämlich eine Einführung in die Farbenchemie und Färbereitechnik zu schreiben, die hinsichtlich ihrer Form von einem Lehrbuch in wesentlichen Punkten stark abweicht, so glauben wir doch, in Anbetracht der Eigenart unseres Leitfadens und um jedem Mißverständnis unserer Absichten vorzubeugen, einige Erläuterungen hinzufügen zu sollen.

An einem Beispiele wollen wir versuchen zu zeigen, auf welche Punkte wir bei unserer Darstellung Gewicht gelegt haben, und welche Punkte andererseits uns im vorliegenden Falle mehr nebensächlicher Natur zu sein scheinen: Will man sich an der Hand eines Lehrbuches über die Synthese etwa der Safranine unterrichten, so findet man: „Safranine werden erhalten durch gemeinsame Oxydation von einem Molekül eines p-Diamins mit einem Molekül eines primären, sekundären oder tertiären Monamins (dessen p-Stellung unbesetzt ist) und einem Molekül eines primären Amins.“ Man wird gleichzeitig auch dieser Erklärung ein Schema beigegeben finden, das dem Leser den Zusammenschluß der drei Farbstoffkomponenten zu einem Safraninmolekül vor Augen führt, in dem die überzähligen Wasserstoffatome, mit der entsprechenden Zahl von Sauerstoffatomen verbunden, in Form von Wasser austreten. Außerdem wird man erfahren, daß diese Methode die Darstellung einer großen Zahl von Safraninen ermöglicht, von denen diese oder jene zu technischer Bedeutung gelangt sind. Alle diese Tatsachen, die das Lehrbuch verrät, sind sicherlich höchst wichtig und bemerkenswert, ja für den, der sie zum ersten Male liest, geradezu erstaunlich: Sie erschließen ihm eine ganze Fülle interessanter Synthesen, die ihm eine Vorstellung geben von der außerordentlichen Mannigfaltigkeit, über die die Farbenchemie verfügt. Trägt also der Aufschluß, den ihm das Lehrbuch auf seine Frage erteilte, auch wesentlich dazu bei, seine Kenntnisse und seinen Gesichtskreis erheblich zu erweitern, so hat er doch nur die äußeren Formen kennen gelernt, in denen sich die Safraninsynthesen vollziehen. Der innere Mechanismus, den zu erklären das Lehrbuch als außerhalb seines Rahmens liegend erachtet, ist ihm verborgen geblieben und damit ein großer Teil derjenigen Kennt-

nisse, die erst das innerste Wesen der Safraninsynthese seinem Auge enthüllen. Diese Lücke auszufüllen sind wir vor allem bestrebt gewesen. Es lag uns keineswegs daran, den Fachgenossen, die sich unseres Leitfadens bedienen wollen, eine nach allen Richtungen erschöpfende Übersicht über die von der Farbentechnik dargestellten Farbstoffe nebst Vor- und Zwischenprodukten zu geben, sondern wir haben uns bei unseren Betrachtungen mit Bewußtsein auf verhältnismäßig wenige Einzelindividuen beschränkt, um dafür den Leser um so intensiver mit den Einzelheiten der Farbstoffsynthesen und der Färbemethoden bekannt zu machen. Daß wir der Verarbeitung des Steinkohlenteeres und der Gewinnung der Vor- und Zwischenprodukte besondere Abschnitte gewidmet haben, bedarf wohl kaum der Rechtfertigung, und auch die Schlußabschnitte, die sich mit den Echtheitsproben und mit der Untersuchung der Farbstoffe in Substanz und auf der Faser beschäftigen, sowie die im Anhang befindliche Wiedergabe der Ausfärbungen, für deren Herstellung wir der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. zu Dank verpflichtet sind, werden allen willkommen sein, die eine abgerundete Darstellung des gesamten Stoffes in einem einzigen Buche von verhältnismäßig geringem Umfange vereinigt sehen möchten.

Betreffs der letztgenannten Punkte haben wir uns selbstverständlich mit Andeutungen begnügen müssen und verweisen bezüglich ausführlicherer Angaben auf die betreffenden Spezialwerke. Das Gleiche gilt auch von dem Abschnitt über die Hilfsstoffe; besonders die Studierenden und alle diejenigen, denen eine größere Bibliothek nicht zur Verfügung steht, werden es angenehm empfinden, wenn sie einige der wichtigsten für das farbenchemische Arbeiten in Betracht kommenden analytischen Methoden verzeichnet finden, die ihnen das Nachschlagen in anderen Spezialwerken ersparen. Wir sind auch bestrebt gewesen, durch Berücksichtigung der neueren Literatur uns in solchen Fällen mit den Forschungsergebnissen anderer vertraut zu machen, wenn eigene Erfahrungen uns nicht zu Gebote standen, und wenn wir auch glauben, mit dem vorliegen-

den Werkchen manche brauchbare Einzelheiten theoretischer oder experimenteller Natur der Öffentlichkeit zu übergeben, die in der bisherigen Literatur überhaupt noch nicht zu finden waren, so sind wir uns doch bewußt, wieviel wir, ohne es im einzelnen nachweisen zu können, den Leistungen anderer verdanken, die mit uns der gleichen Wissenschaft dienen oder gedient haben. Und in der frohen Zuversicht, auch in der Kritik der Fachgenossen eine wirksame Beihilfe und Förderung unserer auf das Fortschreiten der Wissenschaft gerichteten Bestrebungen zu finden, unterbreiten wir unseren Leitfaden ihrer Beurteilung.

Dresden, Sommer 1908.

R. Möhlau und **H. Th. Bucherer**

Inhalt.

Fünftes Kapitel.

Sechstes Kapitel.

Siebentes Kapitel.

Einleitung.

Ehe mit der Erörterung der einzelnen Abschnitte begonnen wird, mögen hier einige allgemeine Bemerkungen Platz finden über die Art und Weise, wie sich das farbenchemische und färbereitechnische Arbeiten gestalten soll. Obwohl die Farbstoffsynthese einen Teil der organischen Synthese überhaupt bildet und daher in beiden Fällen ähnliche Methoden zur Anwendung gelangen, so hat doch der in der vorliegenden Einführung behandelte experimentelle Stoff seine Besonderheiten, denen von seiten des Praktikanten Rechnung getragen werden muß, wenn er den vollen Nutzen von seiner Arbeit haben will. Daß ein Versuch, sei es, daß es sich um eine Farbstoffsynthese handelt, sei es, daß es gilt, eine Ausfärbung herzustellen, nur dann zur Ausführung gebracht werden darf, wenn der Praktikant über alle theoretischen Einzelheiten, die dabei in Betracht kommen, vollkommene Klarheit besitzt, versteht sich zwar eigentlich von selbst, wird aber nicht immer hinreichend beachtet und führt dann leicht, da bei der Farbstoffsynthese bisweilen sehr verwickelte Reaktionen zur Anwendung gelangen, zu überraschenden — Mißerfolgen, die sich aber vermeiden lassen, wenn alle, auch die geringfügig erscheinenden Umstände, die aber gerade hier eine große Rolle spielen können, in ihrer ganzen Tragweite erkannt sind. Daß eine Azofarbstoffsynthese, selbst wenn die richtigen Komponenten im richtigen Verhältnis zur Anwendung gelangten, zu gänzlich abweichenden Produkten führen kann, falls der Reaktion des Mediums (ob sauer, neutral oder alkalisch) nicht die erforderliche Aufmerksamkeit zugewendet wurde, davon wird jeder sich am Beispiel des Diamin-Schwarz und -Violetts oder des Chrysoïdins leicht überzeugen können. Selbst eine so einfache Operation wie die Diazotierung z. B. des α-Naphtylamins kann völlig fehlschlagen, wenn gewisse Vorsichtsmaßregeln nicht gebührend beachtet werden, ja sogar der bei der

organischen Synthese im allgemeinen gar keine Rolle spielende Umstand, ob man die Lösung *a* in die Lösung *b* oder umgekehrt die Lösung *b* in die Lösung *a* eingießt, vermag schon einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf auszuüben. Die sehr einfache Erklärung für diese Tatsache liegt in den großen Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen viele Farbstoffsynthesen sich abspielen, Reaktionsgeschwindigkeiten, wie sie uns auf dem Gebiet der anorganischen Chemie geläufig sind — mit dem großen Unterschied freilich, daß es sich bei der Synthese organischer Farbstoffe fast durchgehends um nicht umkehrbare (irreversible) Vorgänge handelt, die das schließliche Ergebnis nicht, wie bei umkehrbaren Vorgängen, lediglich von dem Endzustand der Reaktionsmischung abhängig erscheinen lassen. Ferner wird der sorgfältig Arbeitende bei zahlreichen Gelegenheiten bemerken, daß etwas Soda mehr oder weniger, oder ein Überschuß bzw. ein Mangel an Salzsäure von der weittragendsten Bedeutung für den ganzen Verlauf der Synthese werden kann, sie in ganz andere Bahnen zu lenken imstande ist. Es ist deshalb wohl kaum ein Gebiet der organischen Chemie in dem Maße dazu geeignet, dem, der etwas chemisches Gefühl besitzt oder dasselbe an Hand experimenteller Erfahrungen zu entwickeln trachtet, in so sinnenfälliger Weise die ausschlaggebende Bedeutung der Reaktionsbedingungen vor Augen zu führen, wie die Farbstoffsynthese.

Es sei an dieser Stelle auf die dringende, aber gleichfalls so häufig außer acht gelassene Notwendigkeit hingewiesen, durch Anwendung von Reagenzpapieren sich unter allen Umständen über die Reaktionsverhältnisse genauen Aufschluß zu verschaffen. Allerdings kommt es hierbei darauf an, sich auch stets der richtigen Reagenzpapiere zu bedienen, also z. B. des Kongorots behufs Feststellung der mineralsauren Reaktion, des Lackmus aber nur dann, wenn es gleichgültig ist, ob die Acidität durch eine Mineralsäure oder etwa durch Essigsäure herbeigeführt ist. Ebenso darf Lackmus bei der Prüfung auf Alkalinität auch nur dann benutzt werden, wenn zwischen ätzalkalischer und ammoniakalischer Reaktion nicht unterschieden zu werden braucht; andernfalls ist Phenolphtaleïn angezeigt, welches durch Ätzalkalien, alkalische Erden und Soda dauernd gerötet wird, während Ammoniak nur eine vorübergehende Rotfärbung zu erzeugen imstande ist.

Ein Fehler, den man häufig zu beobachten Gelegenheit hat, besteht darin, daß von seiten der Praktikanten zu wenig Wert darauf gelegt wird, den Gang der Synthese an der Hand von Proben zu verfolgen. Vor allem aber wird sehr häufig unterlassen, am

Schlusse der vorhergehenden Operation, ehe die folgende in Angriff genommen wird, sich durch Probeentnahme von dem Stand der Dinge zu unterrichten. Und doch ist die häufige Probeentnahme nicht nur höchst belehrend, weil man in vielen Fällen einen weitergehenden Einblick in den Verlauf der Reaktion gewinnt und unter Umständen sogar bemerkenswerte neue Beobachtungen zu machen Gelegenheit hat, sondern man kann sich auch die Feststellung des Endpunktes der Reaktion des öfteren wesentlich erleichtern, wenn man durch eine Reihe von nebeneinander stehenden Proben sich davon zu überzeugen vermag, daß eine weitere Änderung des Reaktionsproduktes bei längerer Dauer der Operation nicht zu erwarten ist. Freilich ist es mit einer solchen einfachen Betrachtung allein in vielen Fällen nicht getan, sondern es bedarf der Anwendung weiterer chemischer Mittel, um einen verläßlichen Aufschluß über den vollkommenen Ablauf der Reaktion zu gewinnen. In den meisten Fällen genügt als Probe das Auftüpfeln der Reaktionsmischung auf Fließpapier, die sogenannte „Tüpfelprobe", die viel rascher und einfacher als eine Filtrationsprobe die Trennung zwischen Farbstoff und farbloser Lösung gestattet und dadurch die gesonderte Untersuchung beider, insbesondere des farblosen Auslaufs, ermöglicht. Die Tüpfelprobe ist daher für die Farbstoffsynthese von geradezu fundamentaler Bedeutung.

Glasstab und Fließpapier dürften deshalb bei keiner Farbstoffdarstellung fehlen, ebensowenig wie das Reagensglas, in welchem nach Bedarf Proben gelöst werden, um sie durch Aufgießen auf Fließpapier auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen. Hierbei machen sich in sehr förderlicher Weise die eigenartigen kapillaren Wirkungen des ungeleimten Papieres geltend, die eine Trennung etwa vorhandener Farbstoffgemische zur Folge haben, so daß die einzelnen Bestandteile der Erkennung zugänglich werden (s. S. 130 f. u. 148). Die Benutzung des Reagensglases ist auch in solchen Fällen geboten — eine Forderung, gegen die leider aber sehr oft verstoßen wird — wenn die Wirkung irgend einer Operation, z. B. des Lösens oder des Fällens, des Umkristallisierens oder des Aussalzens, zunächst im kleinen erprobt werden muß, um die richtigen Mengenverhältnisse und Reaktionsbedingungen festzulegen. Statt den Versuch, wie dies so häufig geschieht, gleich mit der Gesamtmenge auszuführen, um erst hinterher zu merken, daß die gewählten Bedingungen nicht zum Erfolg führen konnten, soll man sämtliche derartige Operationen unter genauer Beachtung aller Verhältnisse, die später im größeren Maßstabe nachgeahmt werden sollen, vorher im

1*

kleinen ausführen und erst, wenn man seiner Sache sicher ist, mit der gesamten Menge wiederholen.

Es kommt bei der Herstellung der organischen Farbstoffe zwar in den meisten Fällen gar nicht darauf an, sie in chemisch reinem Zustande zu gewinnen, d. h. — um hier jedes Mißverständnis auszuschließen — in einer von anorganischen Salzen freien Form. Denn derartige von der Darstellung herrührende Salze, wie Kochsalz, Glaubersalz usw. üben bei der späteren Verwendung nicht nur keinerlei störenden Einfluß aus, sondern sie werden sogar, wie aus dem Abschnitt über die Färberei hervorgeht, in zahlreichen Fällen absichtlich beim Färben den Farbbädern zugesetzt. Ausgeschlossen sind selbstverständlich solche anorganische Beimischungen, die an sich in Wasser unlöslich oder schwer löslich sind, wie etwa Gips, oder die mit den beim Färben benutzten Zusätzen (Soda oder Glaubersalz) Niederschläge geben, wie etwa Schwermetall-Salze. Es sollen also die normalerweise in Wasser löslichen Farbstoffe auch tatsächlich keine unlöslichen Verunreinigungen enthalten. Es wäre demnach ohne Zweifel eine durchaus unnütze Forderung, wenn man verlangen wollte, daß die Herstellung eines Farbstoffes wie Naphtolblauschwarz oder Diaminviolett erst dann als vollendet angesehen werden dürfe, wenn er in völlig salzfreiem Zustande vorliegt, eine Forderung, die zu erfüllen bei Farbstoffen wie Alizarin oder Indigo, die in kaltem Wasser völlig unlöslich sind, keine Mühe macht. Worauf es aber beim Abschluß der Farbstoffsynthese jedesmal sehr wesentlich ankommt, das ist die sorgfältige Prüfung des dargestellten Produktes auf etwa vorhandene gefärbte Verunreinigungen, seien es unverändert gebliebene Anteile des Ausgangsmaterials, oder seien es, etwa infolge einer Nebenreaktion, entstandene Nebenprodukte.

Man lasse sich auch dann, wenn der Farbstoff noch so schöne Kristallbildungen zeigt, nicht zu der Ansicht verleiten, der Farbstoff sei rein, und eine weitere Prüfung auf Reinheit sei demnach überflüssig; denn auch in solchen Fällen wird man häufig beobachten können, daß Farbstoffmischungen vorliegen, die sehr dringend der weiteren Reinigung bedürfen.

Zur Erkennung etwaiger Nebenprodukte wird der Farbstoff, wenn nötig unter Zusatz von Natronlauge, wie z. B. bei Alizarin, in Wasser gelöst und alsdann auf Fließpapier ausgegossen. Man erkennt aus der Beschaffenheit des Auslaufs in der Regel sofort (s. näheres S. 346 f.), wenn nötig durch Vergleich mit einer reinen Farbstofflösung, ob das erzeugte Produkt den Anforderungen genügt,

oder ob eine weitere Reinigung erforderlich ist. Betreffs dieser Reinigung ist folgendes zu bemerken: Handelt es sich um wasserunlösliche Farbstoffe, die aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert werden müssen, so verfährt man in analoger Weise wie bei der Reinigung farbloser organischer Substanzen bekannt und üblich. Handelt es sich jedoch, wie dies meist der Fall ist, um solche Farbstoffe, die in Wasser löslich sind und durch Zusatz von Kochsalz — gelöst oder in fester Form — „ausgesalzen“ werden müssen, so bedarf es einer sehr vorsichtigen Arbeitsweise, wenn der Zweck der Reinigung auch wirklich vollkommen erfüllt werden soll. Es kommt sehr darauf an, sowohl auf der einen Seite, durch einen Mangel an Kochsalz, zu große Verluste an Farbstoff zu vermeiden, auf der andern Seite aber wird häufig der noch viel größere Fehler begangen, daß durch eine zu weitgehende Aussalzung auch die Verunreinigungen wieder mit ausgefällt werden. Dadurch, daß man das Aussalzen zunächst sehr sorgfältig an einer kleinen Probe studiert, um die Eigenschaften sowohl des Farbstoffes als auch der Verunreinigungen kennen zu lernen, und erst dann vorsichtig unter stetem Tüpfeln im großen ausführt, lassen sich beide Fehler leicht vermeiden.

Die physikalische Beschaffenheit, die die Farbstoffe bei ihrer Entstehung oder beim Umkristallisieren oder beim Aussalzen annehmen, ist vielfach derart, daß sie sich nur sehr schwer absaugen und auf dem Saugfilter auswaschen lassen. Entweder verstopfen sich die Poren des Filters und lassen infolgedessen nur eine sehr langsame Filtration zu, oder die Farbstoffniederschläge sind so fein, daß sie bei starkem Saugen durch das Filter gehen, also trüb durchlaufen In solchen Fällen empfiehlt es sich, die Farbstoffe, unter Benutzung von hölzernen Filterrahmen, durch engmaschiges Baumwollzeug und in besonders schwierigen Fällen durch Wolle zu filtrieren und nach beendigtem Auswaschen, um die anhängende Mutterlauge oder Waschflüssigkeit zu entfernen, samt dem Filtertuch auf mehrere Lagen (graues) Fließpapier zu legen, sie dort bis zur geeigneten Konsistenz eintrocknen zu lassen, dann zusammenzukratzen, in das Filtertuch (eventuell noch in ein zweites starkes Tuch oder in mehrere Lagen Fließpapier) sorgfältig einzuschlagen und dann äußerst langsam und vorsichtig unter einer geeigneten Presse oder durch Auflegen von Gewichten auszupressen. Darauf werden die Farbstoffe bei nicht zu hohen Temperaturen getrocknet und fein gepulvert. Sind die Farbstoffmengen gering, so leisten die Faltenfilter aus gehärtetem Filtrierpapier in Verbindung mit den

bekannten porösen Tontellern sehr gute Dienste; nach beendigter Filtration breitet man die Faltenfilter auf einer Glasplatte oder auf einigen Bogen Fließpapier sorgfältig aus und überträgt dann die Substanz auf Tonteller; jedoch lasse man die Farbstoffe nicht, wie dies häufig geschieht, auf diesen Tontellern völlig eintrocknen, da sonst gleichzeitig mit den anorganischen Salzen auch die in der Mutterlauge oder im Waschwasser enthaltenen Verunreinigungen wieder auswittern.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß die peinlichste Sauberkeit, wie bei allen chemischen Arbeiten, so insbesondere bei der Farbstoffdarstellung als unerläßliche Bedingung gelten muß.

Erstes Kapitel.

Steinkohlenteer.

Als Steinkohlenteer bezeichnet man das schwerflüssige, ölige, nach Benzol, Ammoniak und Schwefelverbindungen riechende Produkt der trocknen Destillation von Steinkohle, welches früher ausschließlich bei der Gasbereitung als Nebenprodukt gewonnen wurde, heute aber in großen Mengen von den sogenannten Destillationskokereien geliefert wird, welche die Steinkohle in geschlossenen, mit Kondensationseinrichtungen versehenen Öfen verkoken.

Das spezifische Gewicht des Steinkohlenteers schwankt zwischen 1,1 und 1,2, weil das Verhältnis der in ihm vorkommenden Substanzen kein konstantes, sondern vom Ausgangsmaterial und der Fabrikationsmethode abhängiges ist.

Die Bestandteile des Teers sind teils gasförmig, teils flüssig, teils fest. Neben Neutralkörpern, insbesondere Kohlenwasserstoffen, finden sich in ihm Phenole, Säuren und Basen.

Der Steinkohlenteer liefert folgende Verbindungen als Ausgangsmaterialien und Hilfsprodukte für die Farbenindustrie.

1. Kohlenwasserstoffe.

Name	Formel	Fp.	Kp.
Benzol	C_6H_6	5°	81°
Toluol	C_7H_8	fl.	111°
o-Xylol	C_8H_{10}	fl.	142°
m-Xylol	C_8H_{10}	fl.	139°
p-Xylol	C_8H_{10}	15°	138°
Mesitylen	C_9H_{12}	fl.	164°
Pseudocumol . . .	C_9H_{12}	fl.	170°
Naphtalin	$C_{10}H_8$	79°	218°
Phenanthren . . .	$C_{14}H_{10}$	100°	340°
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	213°	über 360°

2. Andere Neutralkörper.

Benzonitril	C_7H_5N	fl.	191°
Carbazol	$C_{12}H_9N$	238°	355°

3. Phenole.

Phenol	C_6H_6O	42°	184°
o-Kresol	C_7H_8O	31°	188°
m-Kresol	C_7H_8O	4°	201°
p-Kresol	C_7H_8O	36°	199°

4. Basen.

Pyridin (u. Homologe)	C_5H_5N	fl.	117°
Chinolin	C_9H_7N	fl.	239°
Isochinolin	C_9H_7N	23°	240°
Chinaldin	$C_{10}H_9N$	fl.	243°

Der Teer enthält etwa 2 % Benzol, 0,5 % Toluol, 0,5 % Phenol, 6 % Naphtalin und 0,6 % Anthracen. Zur Isolierung der wertvollen Produkte wird der Teer nach möglichst vollständiger Entwässerung einer ersten Destillation in großen schmiedeeisernen Teerblasen bis zu 25 *t* Inhalt unterworfen und dadurch wesentlich in vier Fraktionen geteilt:

Name	spez. Gew.	Kp.	Menge	Bestandteile
1. Leichtöl . .	0,91	80—170°	2—3 %	Phenole 5—15 %, Basen 1 bis 3 %, schwefelhaltige Körper 0,1 %, Nitrile 0,3 %, neutrale sauerstoffhaltige Körper 1,5 %, Kohlenwasserstoffe (Benzol u. Homologe) Rest bis zu 100 %.
2. Mittelöl . .	1,01	180—240°	10—12 %	Naphtalin 40 %, Phenol und Homologe 25—35 %, Pyridin- und Chinolinbasen.
3. Schweröl . .	1,04	200—300°	8—10 %	Naphtalin, Kresole und Chinolinbasen.
4. Anthracenöl	1,1	280—400°	16—18 %	Anthracen 2,5—3,5 %, Carbazol, Fluoren, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Phenole.

Das Leichtöl wird in der Weise weiter verarbeitet, daß es einer fraktionierten Destillation unterworfen wird, wobei drei Fraktionen voneinander getrennt werden.

Die niedrig siedende wird entfernt, die höchst siedende auf Carbol- oder Kreosotöl verarbeitet, die mittlere wird einer chemischen Reinigung unterworfen, indem sie nacheinander mit Natronlauge, verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen wird. Die Natronlauge entfernt Phenole, die verdünnte Schwefelsäure Pyridinbasen, die konzentrierte Schwefelsäure beseitigt ungesättigte Verbindungen, indem sie dieselben teils in harzartige Polymere, teils durch Anlagerung an aromatische Kohlenwasserstoffe in gesättigte Verbindungen überführt.

Durch erneute und wiederholte fraktionierte Destillation unter Verwendung von Kolonnenapparaten wird das Rohbenzol in Reinbenzol, Reintoluol und Reinxylol verwandelt.

Einer ähnlichen Verarbeitung unterliegt das Mittelöl, nachdem das aus ihm auskrystallisierende Naphtalin von ihm getrennt worden ist. Durch fraktionierte Destillation wird aus ihm als erste Fraktion ein rohes Carbolöl gewonnen, welches auf Phenol und Kresol verarbeitet wird, während alle weiteren Fraktionen als Naphtalinöl oder Kreosotöl erneut der Kristallisation zugeführt werden, da in ihnen das Naphtalin sich derart angereichert hat, daß sich in der Kälte noch erhebliche Mengen desselben ausscheiden. Das Rohnaphtalin wird zur Entfernung der Phenole mit heißer Natronlauge, zur Entfernung von Basen und anderen Verunreinigungen mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, worauf es mit verdünntem Alkali neutralisiert und nach kaltem und warmem Pressen destilliert oder sublimiert wird. Im ersten Falle bildet es nach dem Zerkleinern der festen Kuchen ein weißes körniges Pulver, im letzteren blättrige Kristalle.

Die alkalischen Auszüge der Öle werden auf Phenol und Kresol verarbeitet. Zu diesem Zweck wird in sie zunächst Wasserdampf eingeblasen, welcher kleine Mengen Naphtalin und andere Kohlenwasserstoffe mit sich fortreißt. Die Phenole werden hierauf durch Neutralisation mit Kohlensäure oder Schwefelsäure ausgefällt, von der wäßrigen Lösung getrennt und einer Reihe von fraktionierten Destillationen und Kristallisationen unterworfen. Dadurch wird das Phenol (Carbolsäure) als schneeweiße Kristallmasse, das Kresol als Flüssigkeit gewonnen.

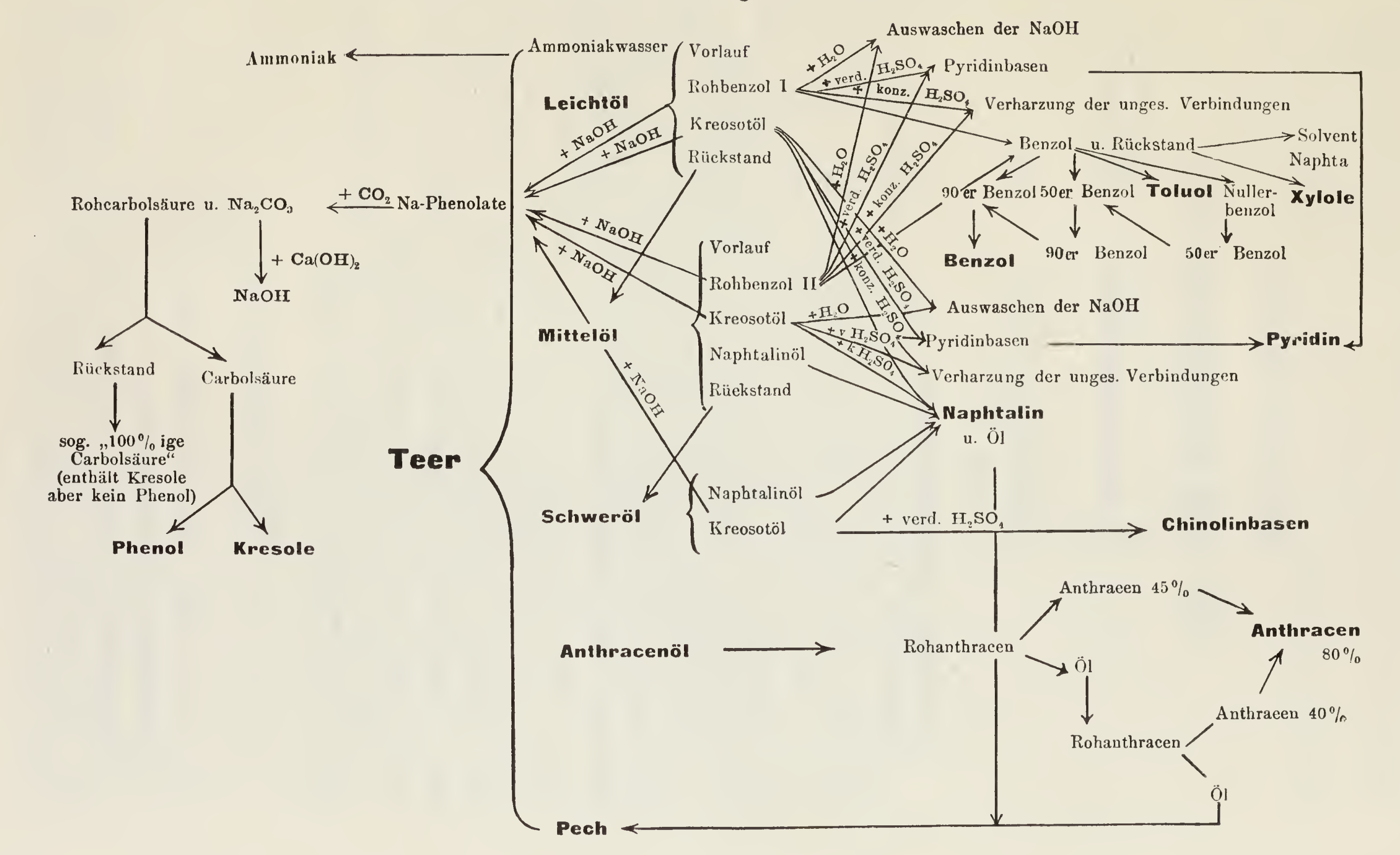
Die beim Waschen der Leichtöl- und Mittelölfraktionen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen sauren Auszüge (Pyridinschwefelsäure) sind das Ausgangsmaterial für die Pyridindarstellung, für welche die sauren Laugen, zur Entfernung verharzter Körper, mit Ammoniakwasser zunächst vorgefällt werden, worauf die vollständige Ausfällung in Satureuren mit gasförmigem Ammoniak geschieht.

Das ausgeschiedene Rohpyridin wird nach dem Trocknen mit Ätznatron durch Destillation gereinigt. Das technische Pyridin enthält Picolin und Lutidin, es siedet bis ungefähr 140° und stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar.

Das Schweröl wird zunächst gleichfalls einer fraktionierten Destillation unterworfen. Das hierbei gewonnene Naphtalinöl, welches beim Erkalten fast reines Naphtalin ausscheidet, wird auf diesen Kohlenwasserstoff verarbeitet, während die flüssigen Bestandteile als Kreosotöl hauptsächlich zur Holzkonservierung dienen, andererseits aber auch durch Mischen mit Natronlauge usw. auf Phenole, durch Mischen mit verdünnter Schwefelsäure auf Chinolinbasen verarbeitet werden.

Der Zweck der Aufarbeitung des rohen Anthracenöls ist die Gewinnung von Anthracen in möglichst angereicherter Form. Zu diesem Zweck wird das beim längeren Stehen, zusammen mit anderen Kohlenwasserstoffen, auskristallisierende Anthracen durch Pressen oder Zentrifugieren von den öligen Bestandteilen befreit. Hierauf wird es in hydraulischen Pressen mit durch Dampf geheizten Preßplatten einem Druck von 250 Atmosphären unterworfen, und das nunmehr 30—40 % Anthracen enthaltende Produkt durch Waschen mit Solventnaphta (Rohcumol) oder durch Umkristallisieren aus Pyridinbasen gereinigt und so als 80 %ige Ware von grüner Farbe gewonnen. Das abgetrennte Anthracenöl dient unter dem Namen Carbolineum als Anstrichfarbe und Konservierungsmittel für Holz.

Der bei der ersten Destillation des Teers in der Retorte bleibende. beim Erkalten fest werdende Rückstand ist das Pech (Erweichungspunkt über 100°), eine Mischung von Kohlenstoff und sehr hoch siedenden Teerbestandteilen oder Zersetzungsprodukten derselben, auch Retorten- oder Hartpech genannt. Dasselbe dient zur Herstellung von Brikettpech (Erweichungspunkt 55—70°) und nach Zusatz einer gewissen Menge Schweröl für die Fabrikation von Kohlensteinen (Steinkohlenbriketts); ferner wird es nach Auflösen in schwerem Steinkohlenteeröl als Dachlack für Dachpappe und Dachkitt verwendet und gibt, in leichten Teerölen gelöst, einen als Eisenanstrich beliebten Lack, den Eisenlack.


Übersicht der Aufarbeitung des Steinkohlenteers.
Teer
Ammoniakwasser
Ammoniak
Leichtöl
Vorlauf
Rohbenzol I
Kreosotöl
Rückstand
+ NaOH
+ NaOH
+ H_2O
+ verd. H_2SO_4
+ konz. H_2SO_4
Auswaschen der NaOH
Pyridinbasen
Verharzung der unges. Verbindungen
Benzol u. Rückstand
Solvent Naphta
90er Benzol
50er Benzol
Toluol
Nuller-benzol
Xylole
Benzol
90er Benzol
50er Benzol
Mittelöl
Vorlauf
Rohbenzol II
Kreosotöl
Naphtalinöl
Rückstand
+ NaOH
+ NaOH
+ NaOH
+ H_2O
+ verd. H_2SO_4
+ konz. H_2SO_4
+ v H_2SO_4
+ k H_2SO_4
Auswaschen der NaOH
Pyridinbasen
Pyridin
Verharzung der unges. Verbindungen
Naphtalin u. Öl
Schweröl
Naphtalinöl
Kreosotöl
+ verd. H_2SO_4
Chinolinbasen
Anthracenöl
Rohanthracen
Anthraeen 45%
Anthracen 80%
Öl
Rohanthracen
Anthraeen 40%
Öl
Pech
+ CO_2
Na-Phenolate
Rohcarbolsäure u. Na_2CO_3
+ $Ca(OH)_2$
NaOH
Rückstand
Carbolsäure
sog. „100% ige Carbolsäure" (enthält Kresole aber kein Phenol)
Phenol
Kresole

Zweites Kapitel.

Vor- und Zwischenprodukte.

I. Kohlenwasserstoffe.

Benzol (Mol.-Gew. 78)

C_6H_6 oder [Benzolring].

Darstellung s. Steinkohlenteer.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp. 80,5°. Erstarrt bei 0°, Fp. 4°, D_{15} 0,885; mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird durch Salpetersäure in Mononitrobenzol, durch ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure in Mono- und Dinitrobenzol verwandelt; konzentrierte Schwefelsäure führt es in Benzolmono- bzw. -disulfonsäure über.

Wertbestimmung. Von dem sogenannten 30 er, 50 er und 90 er Handelsbenzol (Mischungen von Benzol, Toluol usw.) wird verlangt, daß 30, 50, 90 Vol.-Proz. bei der Destillation bis 100° überdestillieren. Reinbenzol soll innerhalb eines halben Grades übergehen. Auf Zusatz einiger Tropfen Phenylhydrazin soll keine kristallinische Ausscheidung erfolgen (Schwefelkohlenstoff). Beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure darf letztere nur schwach gefärbt werden (Thiophen oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe.) Die Lösung von Isatin in konzentrierter Schwefelsäure soll beim Mischen mit einem Tropfen Benzol nicht gebläut werden (Thiophen).

Benzol dient zur Darstellung von Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Benzolmonosulfonsäure und Benzoldisulfonsäure.

Toluol (Mol.-Gew. 92)

C_7H_8 oder $C_6H_5 \cdot CH_3$ oder [Benzolring mit CH_3].

Darstellung s. Steinkohlenteer.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit. Kp. 111°. Erstarrt nicht bei − 20°; D_{15} 0,872. Chlor erzeugt im hellen Sonnenlicht und in der Wärme Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid.

Konzentrierte Salpetersäure eventuell im Gemenge mit konzentrierter Schwefelsäure bildet o-, m- und p-Nitrotoluol.

Toluol dient zur Darstellung von Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid, o- und p-Nitrotoluol.

Xylol (Mol. Gew. 106)

C_8H_{10} oder $C_6H_4(CH_3)_2$.

Darstellung s. Steinkohlenteer.

Eigenschaften. Der Teer enthält die drei Isomeren:

o-Xylol (Benzolring mit CH_3 in 1,2-Stellung) flüssig, Kp. 142°,

m-Xylol (Benzolring mit CH_3 in 1,3-Stellung) flüssig, Kp. 139°, D_{19} 0,8668,

p-Xylol (Benzolring mit CH_3 in 1,4-Stellung) Fp. 15°, Kp. 138°, D_{19} 0,8621.

Teerxylol enthält vorwiegend (ca. 60 %) m-Xylol; o- und p-Xylol in wechselnder Menge (10—25 %). Bei der Nitrierung entstehen drei technisch wichtige Nitroxylole.

Xylol dient im wesentlichen zur Darstellung von Nitro-m-xylol [$NO_2(4)\cdot(CH_3)_2(1,3)$], Nitro-o-xylol [$NO_2(4)\cdot(CH_3)_2(1,2)$] und Nitro-p-xylol [$NO_2(2)\cdot(CH_3)_2(1,4)$].

Naphtalin (Mol.-Gew. 128)

$C_{10}H_8$ oder (Naphtalinring).

Darstellung s. Steinkohlenteer.

Eigenschaften. Farblose Kristalle. Fp. 79°. Kp. 218°. D_{15} 1,1517; sublimierbar. Mit Wasser- und Alkoholdämpfen flüchtig. Wird zu Phtalsäure oxydiert. Konzentrierte Salpetersäure bildet α-Nitronaphtalin, 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt Naphtalinmono-, di- und -polysulfonsäuren.

Das Handelsprodukt ist fast chemisch rein. Es soll bei 80° schmelzen und innerhalb eines Grades destillieren. Am Lichte soll es weiß bleiben und nach der Verflüchtigung keinen Rückstand hinterlassen. In konzentrierter Schwefelsäure soll es sich in der Wärme farblos und nicht mit roter Farbe lösen. Die mit Wasser verdünnte und mit Natronlauge übersättigte Lösung in Schwefelsäure

soll beim Erwärmen keinen Geruch nach Pyridinbasen erkennen lassen, auch soll diese alkalische Lösung auf Zusatz von Bromwasser und Salzsäure nicht eine Trübung oder einen Niederschlag von Bromphenolen geben.

Naphtalin dient zur Darstellung von Phtalsäure, α-Nitronaphtalin, 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin, α- und β-Naphtalinsulfonsäure, 1,5-, 1,6-, 2,6-, 2,7-Naphtalindisulfonsäure, 1,3,6-, 1,3,5-, 1,3,7-Naphtalintrisulfonsäure usw.

Anthracen (Mol.-Gew. 178)

CH

$C_{14}H_{10}$ oder .

CH

Darstellung s. Steinkohlenteer.

Eigenschaften. Farblose Blättchen mit violetter Fluorescenz. Fp. 213°, Kp. 351°. Wird durch Oxydationsmittel in Anthrachinon verwandelt. Vereinigt sich mit Pikrinsäure zu dem Pikrat $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, glänzende rote Nadeln, Fp. 138°.

Wertbestimmung. Das Anthracen des Handels enthält 30 bis 80 % Reinanthracen und 70—20 % andere Bestandteile (wesentlich Carbazol, Phenanthren, Acenaphthen usw.). Da die technische Bedeutung des Anthracens auf seiner Umwandlung in Anthrachinon beruht und letztere quantitativ durchführbar ist, die Begleiter des Anthracens aber bei einem richtig geleiteten Oxydationsprozeß entweder völlig verbrannt oder in Carbonsäuren umgewandelt werden, welche dem Reaktionsprodukte durch Alkalien entziehbar sind, oder in chinonartige Körper übergehen, welche mit Schwefelsäure bei 100° in wasser- oder alkalilösliche Sulfonsäuren verwandelt werden, so ist die Wertbestimmung des technischen Anthracens nach folgendem Verfahren durchführbar.

1 g Rohanthracen wird in einem $^1/_3$ l-Kolben mit aufgeschliffenem Luftkühler auf dem Sandbade in 45 ccm siedendem Eisessig gelöst. Innerhalb 2 Stunden läßt man mittels einer zweimal rechtwinklig gebogenen Glaskapillare, deren längeres Ende in die Öffnung des Luftkühlers und deren kürzeres Ende in ein Glasfläschchen taucht, Chromsäurelösung zutropfen, die man bereitet hat durch Auflösen von 15 g Chromsäure in 10 ccm Wasser und Mischen dieser Lösung mit 10 ccm Eisessig. Hierauf kocht man noch 2 Stunden, dann läßt man die Reaktionsflüssigkeit erkalten und verdünnt sie nach 12 stündigem Stehen mit 400 ccm Wasser. Nach 3 Stunden filtriert man den Niederschlag auf einem einfachen Filter aus „Schleicher-

und SCHÜLLschem Anthracenpapier“ ab und wäscht ihn so lange mit Wasser, bis das Filtrat farblos ist. Hierauf wäscht man ihn mit 200 ccm kochender 2 %iger Kalilauge und schließlich so lange mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat Phenolphtaleïnpapier nicht mehr rötet. Den Filterrückstand spritzt man in eine Porzellanschale und trocknet ihn erst auf dem Wasserbade, dann im Trockenschrank bei 100°. Nun versetzt man ihn mit 100 ccm Oleum von 15 % und erhitzt die Schale im Dampfschrank während 10 Minuten. Der Niederschlag hat sich dann vollständig gelöst; man stellt die Schale nunmehr unter eine Glocke, deren Boden mit einem Stück Filz bedeckt ist, welches mit heißem Wasser getränkt wurde, und beläßt sie so über Nacht. Den durch Wasseranziehung verdünnten Schaleninhalt gießt man zweckmäßig in eine mit Handgriff versehene Porzellankasserole, spült mit Wasser nach und filtriert durch ein Filter aus Anthracenpapier. Der Anthrachinonniederschlag wird wie vorher mit Wasser, verdünnter Kalilauge und Wasser ausgewaschen. Endlich wird das Anthrachinon in eine gewogene Platinschale gespritzt, das Wasser auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Zur Aschenbestimmung wird das Anthrachinon durch Erhitzen verflüchtigt, die Schale geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen ergibt die erhaltene Menge Anthrachinon. Letztere wird, um sie auf Anthracen zu berechnen, mit 0,8557 multipliziert.

Anthracen dient zur Darstellung von Anthrachinon.

2. Halogenverbindungen.

Als Halogenderivate kommen unter anderen die in der Seitenkette chlorierten Abkömmlinge des Toluols zu technischer Verwendung, welche sich bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol in direktem Sonnenlicht oder in der Wärme bilden.

Benzylchlorid (Mol.-Gew. 126,5)

$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ oder (Benzolring mit CH_2Cl).

Darstellung. Man läßt Chlorgas mit Toluoldämpfen im Sonnenlicht zusammentreten.

Eigenschaften. Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, Kp. 176°, D_{15} 1,11. Wird durch Kochen mit Wasser in Benzylalkohol verwandelt. Oxydationsmittel führen es

zunächst in Benzaldehyd, dann in Benzoesäure über. Konzentrierte Salpetersäure erzeugt die drei isomeren Nitrobenzylchloride.

Benzylchlorid dient zur Benzylierung aromatischer Basen.

Benzalchlorid (Mol.-Gew. 161)

$C_6H_5 \cdot CHCl_2$ oder [Benzolring mit $CHCl_2$].

Darstellung. Man läßt Chlorgas auf siedendes Toluol bzw. Benzylchlorid einwirken.

Eigenschaften. Farbloses, lichtbrechendes Öl. Kp. 206—207°, D_{16} 1,295. Wird durch Wasser und Alkalien in Benzaldehyd verwandelt und dient zur Darstellung von Benzaldehyd und Benzoesäure.

Benzotrichlorid (Mol.-Gew. 195,5)

$C_6H_5 \cdot CCl_3$ oder [Benzolring mit CCl_3].

Darstellung. Man leitet Chlor in siedendes Toluol, bis dieses nicht mehr an Gewicht zunimmt.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit. Kp. 210°. D_{14} 1,38. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Benzoesäure über; dient zur Darstellung von Benzoesäure und Chinolinrot.

3. Nitroverbindungen.

Die aromatischen Substanzen werden durch Einwirkung von Salpetersäure in Nitrokörper verwandelt. Die Nitrierung erfolgt nach der allgemeinen Gleichung

$$R \cdot H + HO \cdot NO_2 \longrightarrow R \cdot NO_2 + H_2O.$$

Diese Methode ist der weitestgehenden Anwendung fähig und natürlich nicht auf die Kohlenwasserstoffe beschränkt, sondern auf die verschiedenartigsten Klassen von Körpern, unter anderem auch auf die Farbstoffe selbst, anwendbar. Die Art der Ausführung ist sehr mannigfaltig, je nachdem das Ausgangsmaterial sich leicht nitrieren läßt, wie z. B. die Phenole, oder schwieriger, wie z. B. Chlorbenzol. Als Nitrierungsmittel dient entweder Salpetersäure in verschiedenen Graden der Konzentration oder eine Mischung aus Salpeter- und Schwefelsäure (Nitriersäure), bei der letztere als wasserentziehendes Mittel dient. Zuweilen löst man die zu nitrierende Substanz in

konzentrierter Schwefelsäure und läßt die Salpetersäure langsam zufließen, oder man verwendet auch eine Mischung von Schwefelsäure und Natron- oder Kalisalpeter. Von großer Bedeutung ist die Temperatur, die in vielen Fällen nahe bei 0° liegen muß, während in anderen Fällen eine Steigerung über die gewöhnliche Temperatur hinaus erwünscht ist. Von großem Einfluß ist auch die Stellung der im aromatischen Kern bereits vorhandenen Substituenten, und ferner bei Aminen und Phenolen der Umstand, ob dieselben „frei" sind oder nicht, d. h. ob die Amino- bzw. Hydroxylgruppe „offen" oder durch einen anderen Rest, z. B. einen Säure- oder Alkylrest, verschlossen ist, wie etwa beim Acetanilid oder Anisol.

Nitrobenzol (Mol.-Gew. 123)

$C_6H_5 \cdot NO_2$ oder [Benzolring mit NO_2].

Darstellung. Man läßt Nitriersäure in überschüssiges Benzol laufen und die Reaktionstemperatur nicht über 50° steigen.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 50 g Benzol,
150 g konzentrierte Schwefelsäure,
100 g Salpetersäure (D 1,4).

In einen Wittschen $^1/_2$ l-Kolben gibt man 50 g Benzol und verschließt ihn mit einem dreifach durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Bohrung ein Rührer, durch dessen andere ein Thermometer und durch dessen dritte ein Tropftrichter gesteckt ist. Der Kolben wird in einen niedrigen Glasstutzen gestellt, an welchem ein Wasserzu- und -abfluß angebracht ist. Aus dem Tropftrichter läßt man bei möglichst schneller Drehung des Rührers im Laufe einer Stunde die Mischung von 150 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 g konzentrierter Salpetersäure (D 1,4) in dem Maße zutreten, daß die Reaktionstemperatur zwischen 45° und 50° liegt. Anfangs muß man kühlen, gegen Ende verläuft die Reaktion ohne Kühlung. Das Produkt wird im Scheidetrichter mit Wasser gewaschen und die (untere) Nitrobenzolschicht, nach dem Ablassen in einen trockenen Kolben, auf dem Wasserbade so lange mit entwässertem Chlorcalcium erwärmt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Man reinigt das Nitrobenzol durch Destillation aus einem Fraktionierkolben mit vorgelegtem Luftkühler.

Eigenschaften. Schwachgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Geruch des Benzaldehyds. Kp. 209°. Erstarrt in der Kälte;

Fp. 4°; D_{15} 1,208. Wird durch Salpetersäure in Dinitrobenzol verwandelt und durch alkalische reduzierende Substanzen in Azoxybenzol, $C_6H_5 \cdot N$—$N \cdot C_6H_5$ (mit O an den N-Atomen), Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_5$ und Hydrazobenzol, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ übergeführt. Mit sauren Reduktionsmitteln wird Anilin, mit neutralen Reduktionsmitteln β-Phenylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$, erzeugt.

Nitrobenzol dient zur Darstellung von Anilin, Azobenzol, Hydrazobenzol, m-Dinitrobenzol, m-Nitrobenzolsulfonsäure.

m-Dinitrobenzol (Mol.-Gew. 168)

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \text{(Benzolring mit } NO_2 \text{ in 1- und 3-Stellung)}.$$

Darstellung. Man läßt Nitrobenzol in Nitriersäure laufen und die Reaktion sich bei 70—100° vollziehen.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 10 g Nitrobenzol,
15 g Salpetersäure (D 1,47),
20 g Schwefelsäuremonohydrat.

Zu einem Gemisch von 20 g Schwefelsäuremonohydrat und 15 g Salpetersäure (D 1,47) in einem 100 ccm fassenden Kolben gibt man allmählich 10 g Nitrobenzol und erhitzt die Mischung am Luftkühler während einer Stunde unter häufigem Umschütteln im siedenden Wasserbade. Die erkaltete Mischung gießt man in dünnem Strahl unter Rühren in kaltes Wasser, wobei das Dinitrobenzol als dicke, schwachgelbfarbige Kristallmasse ausfällt. Sie wird nach einigem Stehen abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Farblose Nadeln aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol. Fp. 89,8°, Kp. 297°. Dient zur Darstellung von m-Nitroanilin und m-Phenylendiamin.

o- und p-Nitrotoluol (Mol.-Gew. 137)

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \text{(Benzolring mit } CH_3 \text{ und } NO_2 \text{ in o-Stellung)} \quad \text{und} \quad \text{(Benzolring mit } CH_3 \text{ und } NO_2 \text{ in p-Stellung)}.$$

Darstellung. Beim Nitrieren von Toluol mit „Salpeterschwefelsäure" bildet sich im ungefähren Verhältnis von 1 : 2 ein öliges Gemisch von o- und p-Nitrotoluol, aus welchem letzteres durch starkes Abkühlen zum größten Teil auskristallisiert.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 100 g Toluol,
113 g Salpetersäure (D 1,45),
175 g konzentrierte Schwefelsäure.

In dem bei der Nitrobenzoldarstellung verwendeten Apparat läßt man die Mischung von 175 g konzentrierter Schwefelsäure und 113 g Salpetersäure (D 1,45) mit der Maßgabe unter Rühren zu 100 g Toluol tropfen, daß die Reaktionstemperatur 60^{0} erreicht wird. Bei dieser Temperatur läßt man noch $^{1}/_{2}$ Stunde weiter rühren, nachdem alle Nitriersäure zugeflossen ist. Der Kolbeninhalt wird sodann in einen Scheidetrichter gegossen und die die untere Schicht bildende „Abfallsäure" von dem Öl getrennt. Letzteres wird durch Verrühren mit Wasser gründlich gewaschen, von diesem im Scheidetrichter getrennt und im Rundkolben in einer Mischung von Eis und Viehsalz gekühlt. Nach 8 Stunden wird der teilweise feste Kolbeninhalt auf einem Büchner-Trichter abgesaugt und das zurückbleibende feste p-Nitrotoluol durch Destillation gereinigt; Kp. 230^{0}. Das ölige Filtrat wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Der zwischen 216^{0} und 220^{0} übergehende Anteil besteht im wesentlichen aus o-Nitrotoluol, welches durch nochmalige Destillation rein erhalten wird; Kp. 218^{0}. Aus dem Rückstand kann durch nochmalige starke Kühlung und Destillation des dabei Erstarrten eine weitere Menge p-Nitrotoluol gewonnen werden.

Eigenschaften. o-Nitrotoluol ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Öl; Kp. 218^{0}. p-Nitrotoluol bildet Kristalle; Fp. 54^{0}, Kp. 230^{0}.

Die Nitrotoluole dienen zur Darstellung der entsprechenden Aminotoluole oder Toluidine, ferner als Oxydationsmittel bei der Darstellung des Fuchsins nach dem sog. Nitrobenzolverfahren; das o-Nitrotoluol speziell zur Darstellung von o-Nitrobenzylchlorid, o-Nitrobenzaldehyd und o-Hydrazotoluol bzw. o-Tolidin; das p-Nitrotoluol speziell zur Darstellung von p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure und von p-Aminobenzaldehyd.

m-Dinitrotoluol (Mol.-Gew. 182)

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\NO_2\end{cases} \quad \text{oder} \quad \text{(Benzolring mit } CH_3 \text{ oben, } NO_2 \text{ rechts oben, } NO_2 \text{ unten)}.$$

Darstellung. Durch weitere Nitrierung von o- und p-Nitrotoluol mit Salpeterschwefelsäure.

$$\text{o-Nitrotoluol } (CH_3, NO_2) \text{ bzw. p-Nitrotoluol } (CH_3, NO_2) + HNO_3 \longrightarrow C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2 + H_2O\,.$$

Daneben entsteht etwas 1,2,5-Dinitrotoluol.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 100 g Toluol,

I. Nitriersäure { 113 g Salpetersäure (D 1,45), 175 g konzentrierte Schwefelsäure,

II. Nitriersäure { 113 g Salpetersäure (D 1,5), 338 g konzentrierte Schwefelsäure.

In einen wie bei der Nitrobenzoldarstellung mit Rührvorrichtung, Thermometer, Tropftrichter und Kühleinrichtung versehenen WITTschen 1 l-Kolben bringt man 100 g Toluol und läßt die I. Nitriersäure unter Rühren in dem Maße zutropfen, daß die Temperatur des Gemisches auf 60° einsteht. Auf dieser Temperatur erhält man es noch $^1/_2$ Stunde lang, nachdem die Nitriersäure eingerührt worden ist. In einem Scheidetrichter wird nunmehr die die untere Schicht bildende Abfallsäure von dem Nitrotoluolgemisch abgetrennt, das Öl in den Nitrierkolben zurückgegossen und darin allmählich mit der II. Nitriersäure vereinigt, deren Zufluß derart reguliert wird, daß die Temperatur 115° beträgt. Falls die Reaktionswärme nicht so hoch steigt, ist durch äußere Erwärmung nachzuhelfen. $^1/_4$ Stunde nach dem Zulaufen der Nitriersäure gießt man den Kolbeninhalt in einen im Trockenschrank vorgewärmten Scheidetrichter und trennt die Säure vom Öl. Letzteres rührt man in 1 l kochend heißes Wasser, gießt die über dem Öl stehende Flüssigkeit ab und läßt ersteres durch Abkühlen kristallinisch erstarren. Man zerdrückt den festen Kuchen, wäscht die Kristalle auf der Nutsche mit Wasser aus und trocknet sie auf Ton. Die Abfallsäure scheidet beim Erkalten noch einige Gramm Dinitrotoluol in Kristallen ab. Es bildet gelbliche Nadeln; Fp. 70°.

m-Dinitrotoluol dient zur Darstellung von m-Toluylendiamin.

m-Nitroanilin (Mol.-Gew. 138)

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4(NO_2)(NH_2)\ (1,3).$$

Darstellung. Durch teilweise Reduktion von m-Dinitrobenzol mit Schwefelammonium:

$$C_6H_4<^{NO_2}_{NO_2} + 3H_2S \longrightarrow C_6H_4<^{NO_2}_{NH_2} + S_3 + 2H_2O.$$

Übungsbeispiel.

Angewandt: 100 g m-Dinitrobenzol,
300 ccm Alkohol von 90 %,
65 g konzentriertes Ammoniak,
Schwefelwasserstoff.

In einem 1/2 l-Kolben, welcher mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen werden kann, durch dessen Bohrungen zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren geführt sind, von welchen die eine kurz unter dem Kork abschneidet, während die andere bis nahe zum Boden des Kolbens reicht, werden 100 g Dinitrobenzol in 300 ccm Alkohol von 90 % gelöst. In die mit 65 g konzentriertem Ammoniak versetzte kalte Lösung wird, nachdem der Kolben mit Inhalt gewogen worden ist, Schwefelwasserstoff in langsamem Strom geleitet. Die Temperatur der sich hierbei erwärmenden Lösung soll 50° nicht übersteigen. Ist die durch neuerliche Wägung festgestellte Gewichtszunahme von 60 g erreicht, so läßt man den Kolben noch 14 Stunden lang bei 50° stehen. Inzwischen haben sich schon Kristalle von m-Nitroanilin ausgeschieden. Die Umwandlung ist beendet, wenn eine mit Eisenchloridlösung versetzte Probe nicht mehr einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen, sondern eine braunrote Fällung von Eisenhydroxyd gibt. Man gießt nun den Kolbeninhalt in einen Glasstutzen und verdünnt ihn allmählich mit dem gleichen Volumen Wasser. Der Niederschlag wird abgenutscht, ausgewaschen und mit Wasser mehrfach ausgekocht. Aus den Filtraten scheidet sich das m-Nitroanilin in gelben Nadeln vom Fp. 114° aus.

Es dient zur Darstellung von Alizaringelb G G.

p-Nitroanilin (Mol.-Gew. 137)

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NO_2} \quad \text{oder} \quad$$

NH₂ — Benzolring — NO₂ (para-Stellung).

Darstellung. Entsteht aus Anilin, indem man dasselbe in Acetanilid überführt, letzteres zu p-Nitroacetanilid nitriert und die Nitroacetverbindung mit verdünnter Schwefelsäure verseift.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5NH_2 \cdot CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O$$

Anilinacetat — Acetanilid

$$C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_3 + HNO_3 \longrightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O\,.$$

p-Nitroacetanilid

$$2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2SO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow (NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 H_2SO_4 + 2\,CH_3 \cdot COOH\,,$$

$$(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 H_2SO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + Na_2SO_4 + 2\,H_2O\,.$$

Übungsbeispiel.

1. Acetanilid.

Angewandt: 200 g Anilin,
150 g Eisessig.

In einem 1 l-Rundkolben mit aufsteigendem Luftkühler wird die Mischung von Anilin und Eisessig (durch Ausfrieren künstlichen Eisessigs und Ablaufenlassen des nicht Erstarrten erhalten) auf dem Sandbade 12 Stunden lang im Sieden erhalten. Der Luftkühler ist zweckmäßig so bemessen, daß Anilin- und Eisessigdämpfe kondensiert werden, der Wasserdampf aber entweichen kann. Die heiße Reaktionsflüssigkeit wird sodann in heißes Wasser gegossen, welches vorher mit 30 g konzentrierter Salzsäure versetzt worden war und das Ganze tüchtig durchgerührt. Beim Abkühlen scheidet sich das Acetanilid kristallinisch aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und in einer Porzellanschale bei 120° getrocknet. Das beim Abkühlen fest werdende Öl wird in einer Reibschale fein pulverisiert.

Acetanilid kristallisiert aus kochendem Wasser in Nadeln, Fp. 112°, Kp. 304°.

2. p-Nitroacetanilid.

Angewandt: 100 g Acetanilid,
300 g konzentrierte Schwefelsäure,
Nitriersäure { 63 g Salpetersäure (D 1,4),
50 g konzentrierte Schwefelsäure.

In einem WITTschen Kolben von $^1/_2$ l Inhalt wird das gepulverte Acetanilid in 300 g konzentrierter Schwefelsäure bei einer 40^0 nicht übersteigenden Temperatur gelöst. In diese auf $+ 5^0$ gekühlte Lösung läßt man unter fortgesetztem Rühren die Mischung von 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 63 g konzentrierter Salpetersäure langsam, eventuell unter Kühlung tropfen, so daß die Reaktionstemperatur 15^0 nicht überschreitet. Das Produkt wird schließlich noch $^1/_4$ Stunde gerührt und dann in 10 l mit Eis versetztes Wasser gegossen, wobei sich das p-Nitroacetanilid ausscheidet. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

p-Nitroacetanilid kristallisiert aus Alkohol in fast farblosen Nadeln, Fp. 207^0.

3. p-Nitroanilin.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben werden 100 g p-Nitroacetanilid mit 250 ccm $25\,^0/_0$iger Schwefelsäure auf dem Sandbade bis zur vollständigen Lösung gekocht. Die filtrierte Lösung wird mit Natronlauge übersättigt und das nach dem Erkalten abgeschiedene p-Nitroanilin abgesaugt und ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird es ganz rein erhalten.

Eigenschaften. Gelbe Prismen, Fp. 147^0, nicht flüchtig mit Wasserdampf. Aus Alkohol umkristallisiert bildet es fast farblose, lange Nadeln, Fp. 90^0.

p-Nitroanilin dient als Diazokomponente zur Darstellung von Azofarbstoffen, insbesondere des Paranitranilinrot.

o- und p-Nitrophenol (Mol.-Gew. 139)

$$C_6H_4{<}^{OH}_{NO_2} \quad \text{oder} \quad \text{(Benzolring mit OH und ortho-}NO_2\text{)} \quad \text{und} \quad \text{(Benzolring mit OH und para-}NO_2\text{)}.$$

Darstellung. In Mischung miteinander entstehen diese beiden Nitrophenole beim vorsichtigen Nitrieren von Phenol. Ihre Trennung geschieht durch Wasserdampf, wit welchem nur die Orthoverbindung

flüchtig ist. Aus o- bzw. p-Chlornitrobenzol erhält man die entsprechenden Nitrophenole durch Erhitzen mit Natronlauge oder Kalkmilch.

Eigenschaften. o-Nitrophenol bildet gelbe, süßlich riechende, mit Wasserdampf flüchtige Kristalle; Fp. 45°. Das p-Nitrophenol bildet farblose Nadeln; Fp. 114°.

o-Nitrophenol dient zur Darstellung von o-Nitroanisol für Anisidin und Dianisidin, p-Nitrophenol zur Darstellung von p-Aminophenol.

m-Dinitrophenol (Mol.-Gew. 184)

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\NO_2\\NO_2\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_3(OH)^{1}(NO_2)^{2}(NO_2)^{4} .$$

Darstellung. 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol setzt sich mit Natriumcarbonat beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Dinitrophenolnatrium um, aus dessen Lösung Säuren das Dinitrophenol in Freiheit setzen.

$$C_6H_3(Cl)(NO_2)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow C_6H_3(ONa)(NO_2)_2 + NaCl + CO_2 .$$

$$C_6H_3(ONa)(NO_2)_2 + HCl \longrightarrow C_6H_3(OH)(NO_2)_2 + NaCl .$$

Übungsbeispiel.

Angewandt: 100 g 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol,
125 g calcinierte Soda.

In einem 2 l-Rundkolben wird die Mischung von 100 g Dinitrochlorbenzol mit der Lösung von 125 g calcinierter Soda in 1 l Wasser 24 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit ist das Öl verschwunden und eine gelbe Lösung entstanden. Beim Ansäuern scheidet sich das Dinitrophenol aus; es wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Es kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Tafeln; Fp. 114°.

m-Dinitrophenol dient zur Darstellung von Schwefelschwarz T.

α-Nitronaphtalin (Mol.-Gew. 143)

$C_{10}H_7 \cdot NO_2$ oder [Strukturformel mit NO_2].

Darstellung. Man rührt feinpulveriges Naphtalin bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur in Nitriersäure ein.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 100 g Naphtalin,
80 g Salpetersäure (D 1,4),
100 g konzentrierte Schwefelsäure.

In einen WITTschen $^1/_2$ l-Kolben füllt man die Mischung von 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 80 g Salpetersäure (D 1,4) und verschließt ihn mit einem dreifach durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Bohrung ein Rührer, durch dessen zweite ein Thermometer und durch dessen dritte ein weithalsiger, mit einem Stopfen verschließbarer Trichter gesteckt ist. Der Kolben wird in einen niedrigen Glasstutzen gestellt, an welchem ein Wasserzu- und -abfluß angebracht ist. Durch den Trichter gibt man bei möglichst schneller Drehung des Rührers möglichst fein gemahlenes Naphtalin in dem Maße zu, daß die Reaktionstemperatur 40—50° beträgt. Erst wenn alles Naphtalin eingetragen ist, läßt man die Temperatur bis auf 60° steigen. Nunmehr wird die Lösung in Wasser gegossen, die über dem erstarrten Nitronaphtalin stehende saure Flüssigkeit abgetrennt und das Rohnitronaphtalin so lange mit Wasser ausgekocht, bis dasselbe nicht mehr sauer reagiert. Hierauf gießt man das noch flüssige Nitronaphtalin in eine Schale mit kaltem Wasser, worin es zu einer rötlichgelben Masse erstarrt, trennt es von Wasser und trocknet es durch Zerkleinern und Pressen auf Ton. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man lange feine Nadeln, Fp. 61°.

α-Nitronaphtalin dient zur Darstellung von α-Naphtylamin und von Nitronaphtalinsulfonsäuren.

1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin (Mol.-Gew. 218)

$C_{10}H_6<^{NO_2}_{NO_2}$ oder [Strukturformel mit NO_2 und O_2N] und [Strukturformel mit O_2N NO_2].

Darstellung. Durch weitere Nitrierung von α-Nitronaphtalin mit Nitriersäure entsteht ein Gemenge von 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin im ungefähren Verhältnis von 1:2, aus welchem sich

ersteres wegen seiner geringeren Löslichkeit (1:125) in kaltem Pyridin von letzterem (Löslichkeit 1:10) leicht trennen läßt.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 50 g α-Nitronaphtalin,
250 g konzentrierte Schwefelsäure,
119 g Nitriersäure aus 1 Teil Salpetersäure (D 1,4) und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure.

In die in einem WITTschen $^1/_2$ l-Kolben befindliche Lösung von 50 g α-Nitronaphtalin in 250 g konzentrierter Schwefelsäure läßt man unter fortgesetztem Rühren und Kühlen auf 0° 119 g Nitriersäure aus 1 Teil Salpetersäure (D 1,4) und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure zutropfen. Die anfangs rote Lösung wird durch ausgeschiedenes Dinitronaphtalin dickbreiig und weiß. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gerührt, erst durch Dekantieren, dann auf dem Nutschfilter mit Wasser bis zum vollständigen Verschwinden der Säure ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Das trockne Nitrierungsprodukt wird in 6 Teilen technischem Pyridin in der Hitze gelöst und die Lösung durch ein in einem Heißwassertrichter befindliches Faltenfilter filtriert. Das sich ausscheidende 1,5-Dinitronaphtalin wird abgenutscht und das Filtrat, durch Einengen auf $^1/_3$ des Volumens, auf das sich dann ausscheidende 1,8-Dinitronaphtalin verarbeitet. Beide Dinitronaphtaline werden mit Alkohol ausgewaschen und dann auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. 1,5-Dinitronaphtalin bildet Nadeln, Fp. 216°. 1,8-Dinitronaphtalin kristallisiert in dicken Tafeln, Fp. 170°.

Sie dienen zur Darstellung von Naphtazarin.

4. Sulfonsäuren.

Es ist eine allgemeine Eigenschaft der aromatischen Verbindungen, durch konzentrierte Schwefelsäure in Sulfonsäuren überzugehen. Dieser Vorgang — die Sulfonierung — erfolgt nach der Gleichung:

$$R \cdot H + HO \cdot SO_3H \longrightarrow R \cdot SO_3H + H_2O\,.$$

Als Sulfonierungsmittel dient vielfach gewöhnliche 94%ige Schwefelsäure, ferner Schwefelsäure-Monohydrat und die verschiedenen Arten der rauchenden, als „Oleum" bezeichneten Schwefelsäure, sowie die Chlorsulfonsäure, wobei die Reaktion entweder nach dem Schema

$$R \cdot H + HO \cdot SO_2 \cdot Cl \longrightarrow R \cdot SO_2 \cdot Cl + H_2O$$

oder

$$R \cdot H + Cl \cdot SO_3H \longrightarrow R \cdot SO_3H + HCl$$

verläuft.

Wie bei der Nitrierung, so spielt auch bei der Sulfonierung die Temperatur eine sehr wesentliche Rolle, nicht nur insofern, als eine Steigerung derselben ganz allgemein die Sulfonierung befördert, sondern auch weil sie die Stellung der eintretenden Sulfongruppen beeinflußt. Hierbei ist zu bemerken, daß die bereits im Kern vorhandenen Gruppen in weitgehendem Maße die Stellung der weiter eintretenden Substituenten beeinflussen.

Amine und Phenole pflegen leichter in Sulfonsäuren überzugehen als Kohlenwasserstoffe.

Anilin und α-Naphtylamin verwandeln sich beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 180° in Sulfanilsäure bzw. Naphthionsäure:

$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + H_2O,$$

$$C_{10}H_7NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow NH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H + H_2O.$$

Der sogenannte „Backprozeß" besteht im Erhitzen des sauren schwefelsauren Amins auf 180° und führt zur Bildung der Aminosulfonsäure infolge intramolekularer Wanderung:

$$C_6H_5NH_2 \cdot H_2SO_4 \longrightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + H_2O.$$

Zuweilen wird die Sulfonierung durch die Gegenwart eines Katalysators wesentlich beeinflußt.

So übt beim Sulfonieren von Anthrachinon die Gegenwart von etwas Quecksilbersulfat eine orientierende Wirkung auf die Stellung der eingeführten Sulfogruppe aus.

Während z. B. aus Anthrachinon unter gewöhnlichen Umständen die β- oder 2-Anthrachinonsulfonsäure entsteht:

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_4 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_4(CO)_2C_6H_3{-}SO_3H + H_2O,$$

wird in Anwesenheit von etwas Quecksilbersulfat nur α- oder 1-Anthrachinonsulfonsäure gebildet:

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_4 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H + H_2O\,.$$

Da die Sulfonsäuren in der Regel in Wasser leicht löslich sind — die aus einigen Aminen wie Anilin und α-Naphtylamin entstehenden sind schwer löslich und daher, durch Verdünnen der „Schmelze" mit Wasser, von der überschüssigen Schwefelsäure leicht zu trennen —, so ist es nötig, andere Trennungsmethoden anzuwenden.

Gewöhnlich wird das Reaktionsprodukt, die Schmelze, in Wasser gelöst, von fester Substanz abfiltriert und das Filtrat in der Hitze mit Kalkmilch, Calcium- oder Bariumcarbonat neutralisiert. Hierauf wird von den gebildeten unlöslichen Sulfaten des Calciums oder Bariums heiß abfiltriert, wobei die meist löslichen Salze der Sulfonsäuren sich in der Lösung des Filtrats befinden. Da es sich meist um die Darstellung von Natronsalzen handelt, so wird das Filtrat, eventuell nach dem Einengen, mit der berechneten Menge Soda versetzt, von dem unlöslichen Calciumcarbonat abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne verdampft.

Zuweilen sind die Natrium- bzw. Kaliumsalze der Sulfonsäuren in Alkalibisulfatlösung schwer löslich. In diesem günstigen Falle rührt man in die mit Wasser verdünnte und auf 80—90° erhitzte Schwefelsäureschmelze gesättigte Kochsalz-, Glaubersalz- oder Chlorkaliumlösung ein, wobei sich das betreffende Alkalisalz der Sulfonsäure in der Regel in kristallisiertem und gut filtrierbarem Zustande ausscheidet.

Durch schmelzendes Kali oder Natron werden die Salze der aromatischen Sulfonsäuren in Phenolate und Alkalisulfite verwandelt:

$$R\cdot SO_3Na + 2\,NaOH \longrightarrow R\cdot ONa + Na_2SO_3 + H_2O\,.$$

Werden sie mit Cyankalium oder entwässertem Ferrocyankalium destilliert, so entstehen Nitrile und Alkalisulfite:

$$R\cdot SO_3K + KCN \longrightarrow R\cdot CN + K_2SO_3\,.$$

A. Sulfonsäuren der Benzolreihe.

Benzoldisulfonsaures Kalium (Mol.-Gew. 332)

$$C_6H_4(SO_3K)_2 + H_2O \quad \text{oder} \quad C_6H_4(SO_3K)_2\ (\text{1,3; } KO_3S, SO_3K) + H_2O\,.$$

Darstellung. Die beim Sulfonieren von Benzol zunächst gebildete Benzolmonosulfonsäure geht beim Behandeln mit einem Überschuß von Schwefelsäure bei kurzer Einwirkungsdauer vorwiegend in m-Benzoldisulfonsäure, zum kleineren Teil in p-Benzoldisulfonsäure über.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 50 g Benzol,
200 g Schwefelsäure („Oleum“) mit 20% SO_3.

In einen mit Rührwerk versehenen WITTschen ½ l-Kolben bringt man 200 g Oleum von 20% SO_3-Gehalt, kühlt durch umgebendes Eis auf 0° und läßt aus einem Tropftrichter unter fortgesetztem Rühren 50 g Benzol so zufließen, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Dann ersetzt man das Kühlgefäß durch ein Ölbad und erhitzt bis auf 100° so lange, bis das Benzol verschwunden ist. Nunmehr steigert man die Temperatur bis auf 275° und erhitzt noch 2 Stunden hindurch. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten in 1 l Wasser gerührt und die Lösung mit Kalkmilch neutralisiert. Die heiße Lösung wird filtriert und mit der berechneten Menge Pottaschelösung versetzt. Nach dem Abfiltrieren vom kohlensauren Kalk wird die Lösung des Kaliumsalzes auf ein spez. Gewicht von 1,275 eingedampft und erkalten gelassen. Dabei kristallisiert das Kaliumsalz der m-Benzoldisulfonsäure aus, welches abgenutscht und auf Ton getrocknet wird, während das Kaliumsalz der p-Benzoldisulfonsäure in Lösung bleibt.

Eigenschaften. In kochendem Wasser leicht löslich. Liefert beim Verschmelzen mit Ätznatron Resorcin.

Sulfanilsäure (Mol.-Gew. 173)

(p-Aminobenzolsulfonsäure)

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3H} \quad \text{oder} \quad \text{(Benzolring mit } NH_2 \text{ oben und } SO_3H \text{ unten)}.$$

Darstellung. Durch Erhitzen von Anilinbisulfat auf 210°.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 50 g Anilin,
55 g konzentrierte Schwefelsäure,
20 g Ätznatron.

In eine kleine flache Porzellanschale (zum Entwickeln photographischer Platten) bringt man 55 g konzentrierte Schwefelsäure und rührt langsam 50 g frisch destilliertes Anilin dazu. Das so gebildete Anilinbisulfat, $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$, wird nun während 4 Stunden allmählich bis auf 210° erhitzt und weitere 6 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Das Produkt wird unter Hinzufügung von 20 g Ätznatron in 2 l Wasser gelöst (Brillantgelbpapier muß gerötet werden), die Lösung

wird filtriert, mit Salzsäure neutralisiert und nach Zugabe von etwas Tierkohle 15 Minuten gekocht. Die heiß filtrierte Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (Kongopapier soll gebläut werden) und bis zum Erkalten stehen gelassen. Die in farblosen Tafeln ausgeschiedene Sulfanilsäure wird abgesaugt, ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Rhombische Tafeln, 1 Mol. Kristallwasser enthaltend, an trockner Luft opak werdend, da sie es leicht verlieren. Schwer löslich in Wasser. Das Natronsalz, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na + 2H_2O$, (Mol.-Gew. 231) bildet leicht lösliche Tafeln.

Dimethylanilin-m-sulfonsaures Kalium (Mol.-Gew. 240)

$C_6H_4{<}^{N(CH_3)_2}_{SO_3K}$ oder KO_3S—[Benzolring]—$N(CH_3)_2$.

Darstellung. Durch Sulfonierung von Dimethylanilin.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 100 g Dimethylanilin,
650 g Schwefelsäure von 30 % SO_3-Gehalt,
Kalk,
Pottasche.

In einen kleinen mit Steigrohr, Tropftrichter und Rührer versehenen gußeisernen emaillierten Schmelzkessel, der mit einem eisernen Deckel dicht verschließbar ist und in einer Kältemischung steht, bringt man 650 g rauchende Schwefelsäure von 30 % SO_3-Gehalt und läßt unter lebhaftem Rühren 100 g Dimethylanilin in dem Maße zutropfen, daß die Reaktionstemperatur nicht über $+5^0$ steigt. Darauf ersetzt man die Kältemischung durch ein anwärmbares Wasserbad und erwärmt die Schwefelsäureschmelze so lange auf 60^0, bis sich eine Probe beim Übersättigen mit Natronlauge klar löst. Ist dies der Fall, so rührt man sie in 3 l Wasser, neutralisiert die Lösung mit Kalkmilch, filtriert vom Gips ab, gibt zum Filtrat die berechnete Menge Pottasche, filtriert heiß vom gebildeten kohlensauren Kalk ab und dampft zur Trockne ein. Das Produkt enthält etwas Kaliumsulfat.

Eigenschaften. Weißes Pulver, in Wasser leicht löslich. Liefert beim Verschmelzen mit Ätzkali Dimethyl-m-aminophenol.

B. Sulfonsäuren der Naphtalinreihe.

Die Methode des Sulfonierens ist besonders für das Naphtalin und seine Derivate von großer technischer Bedeutung. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß Naphtalin und seine Derivate

wesentlich leichter sulfonierbar sind als die entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe. Eine Folge des Vorhandenseins von 8, auf 2 Kerne verteilten Wasserstoffatomen ist ferner die größere Mannigfaltigkeit der Reaktionsprodukte bei der Sulfonierung. So entstehen aus Naphtalin zwei Monosulfonsäuren (α und β) und 4 Disulfonsäuren (1,5; 1,6; 2,6; 2,7), aus α-Naphtylamin 3 (1,4; 1,5; 1,6) und aus β-Naphtylamin 4 (2,5; 2,6; 2,7; 2,8) Naphtylaminsulfonsäuren. Ähnlich verhält es sich mit den Naphtolsulfonsäuren, ein Umstand, der es leicht begreiflich macht, daß die Erzielung einheitlicher Produkte in der Naphtalinreihe in der Regel wesentlich größere Schwierigkeiten bereitet als in der Benzolreihe, und der, entsprechend den heutigen weitgehenden Anforderungen der Technik, vielfach eine Trennung der gleichzeitig entstandenen Produkte erforderlich macht. Eine sehr wichtige Rolle spielt bei den Sulfonierungen außer der Konzentration der Schwefelsäure (dieselbe variiert vom 90 $^0/_0$igen Produkt bis zum hochprozentigen Oleum) die Temperatur, insofern als bei niedriger Temperatur ($< 100^0$) die Sulfogruppe vorwiegend in die α-Stellung tritt, während bei höheren Temperaturen ($> 100^0$) die β-Stellung bevorzugt ist. Dies tritt sehr deutlich bei der Sulfonierung des Naphtalins selbst hervor, das man durch Regelung der Temperatur nach Belieben in die α- oder β-Monosulfonsäure (Ausgangsmaterial für α- und β-Naphtol) überführen kann. Auch bei Derivaten des Naphtalins wird der Verlauf der Sulfonierung sehr wesentlich durch die im Naphtalinkern schon vorhandenen Elemente oder Gruppen beeinflußt, so z. B. durch Cl-, NO_2-, SO_3H-, NH_2- und OH-Gruppen, derart, daß nur ganz bestimmte Stellen des Naphtalinmoleküls als Ort für neu eintretende Sulfogruppen in Betracht kommen.

Bei weiterer Sulfonierung der Naphtalinmonosulfonsäuren z. B. tritt die zweite Sulfogruppe bei niedriger Temperatur in die entfernteste α-Stellung, bei höherer Temperatur in die entfernteste β-Stellung. So liefert α-Naphtalinsulfonsäure bei niedriger Temperatur die 1,5-Disulfonsäure, bei höherer die 1,6-Disulfonsäure als Hauptprodukt:

β-Naphtalinsulfonsäure bei 160° die 2,6- und 2,7-Disulfonsäure:

$-SO_3H$ → HO_3S- $-SO_3H$.
→ HO_3S- $-SO_3H$

Bei noch weiter gehender Sulfonierung ergibt sich folgendes Bild ($S = SO_3H$):

S S S S S S S S S
S S S

S S S S S S S S S

S S S S

Durch Verschmelzen ihrer Alkalisalze mit Ätzalkalien entstehen Naphtol- und Dioxynaphtalin-mono-, di- und -polysulfonsäuren.

Wichtiger sind die verschiedenen von Naphtylaminen und Naphtolen sich ableitenden Sulfonsäuren, mögen dieselben durch Sulfonieren derselben oder auf indirekte Weise gewonnen sein.

Naphtylamin- und Naphtolsulfonsäuren.

Die Naphtylaminsulfonsäuren werden erhalten entweder durch Sulfonierung von Naphtylaminen bzw. durch Weitersulfonieren von Naphtylaminsulfonsäuren oder aus den entsprechenden Naphtol- bzw. Chlornaphtalinsulfonsäuren durch Amidierung oder durch Reduktion der entsprechenden Nitronaphtalinsulfonsäuren. Letztere erhält man entweder durch Nitrieren von Naphtalinsulfonsäuren oder durch Sulfonieren von Nitronaphtalin.

Die wichtigsten Naphtylaminsulfonsäuren sind:

I. **Monosulfonsäuren** (Mol.-Gew. 223)

NH_2 SO_3H	1,4-Naphtylaminsulfonsäure. (Naphthionsäure.)	Durch Sulfonieren v. α-Naphtylamin, d. h. durch Erhitzen von α-Naphtylaminbisulfat auf höhere Temperatur.

NH_2 HO_3S	1,5-Naphtylamin-sulfonsäure. (LAURENTS Säure.)	Durch Reduktion der 1,5-Nitronaphtalinsulfonsäure (aus α-Nitronaphtalin durch Sulfonieren mittels Chlorsulfonsäure vgl. auch S. 58 f.).
—NH_2 HO_3S	2,5-Naphtylamin-sulfonsäure. (DAHLsche Monosulfonsäure.)	Durch Sulfonieren von β-Naphtylamin bei niedriger Temperatur.
HO_3S— —NH_2	2,6-Naphtylamin-sulfonsäure. (BRÖNNERsche Säure.)	Durch Sulfonieren von β-Naphtylamin bei höherer Temperatur.
HO_3S— —NH_2	2,7-Naphtylamin-sulfonsäure. (F-Säure.)	Durch Erhitzen von 2,7-Naphtolsulfonsäure mit Ammoniak und Ammoniumsulfit auf höhere Temperatur.

II. Disulfonsäuren (Mol.-Gew. 303)

—NH_2 HO_3S— —SO_3H	2,3,6-Naphtylamin-disulfonsäure. (Amino-R-Säure.)	Durch Amidierung der entsprechenden Naphtoldisulfonsäure.
HO_3S —NH_2 HO_3S—	2,6,8-Naphtylamin-disulfonsäure. (Amino-G-Säure.)	Desgleichen.

Geht man, wie unten näher beschrieben, behufs Darstellung von Monosulfonsäuren von β-Naphtol aus, so treten die Sulfogruppen, und zwar je nach den Reaktionsbedingungen, zunächst ausschließlich in die Stellungen 1, 6, 7 und 8 ein. Im übrigen ist die Zahl der eintretenden Sulfogruppen wiederum von der Temperatur und von der Menge sowie Konzentration der Schwefelsäure abhängig. Bei niedrigen Temperaturen, mit wenig Schwefelsäure entsteht vorwiegend die 2,8-Naphtolsulfonsäure (Croceïnsäure, BAYERsche Säure), bei etwas höherer Temperatur hingegen vorwiegend die 2,6-Naphtolsulfonsäure (SCHÄFFER-Säure). Die Anwendung reichlicher Mengen Schwefelsäure und niedriger Temperaturen führt in der Hauptsache zur 2,6,8-Naphtoldisulfonsäure (G-Säure), höhere Temperaturen hingegen zur 2,3,6-Naphtoldisulfonsäure (R-Säure). Wendet man schließlich rauchende Schwefelsäure an und erhitzt auf Temperaturen über 100°, so erhält man die β-Naphtoltrisulfonsäure von der Konstitution 2, 3, 6, 8. Handelt es sich also um die Darstellung von Monosulfonsäuren (vgl. auch die Darstellung von 1,8- und 1,5-Naphtylaminmonosulfonsäure, S. 59), so muß man dem Umstande Rechnung tragen, daß die ersten Anteile des zu sulfonierenden Naphtalinkörpers sich einem sehr großen Überschuß des Sulfonierungsmittels gegenüber befinden. Um die Bedingungen für die Ent-

stehung von Di- und Trisulfonsäuren nach Möglichkeit auszuschließen, empfiehlt sich daher in allen diesen Fällen die Anwendung äußerer Kühlmittel; denn infolge der durch die Sulfonierung bedingten Entstehung von Wasser, welches von der überschüssig vorhandenen Schwefelsäure gebunden wird, beginnt die Temperatur sofort nach dem Eintragen zu steigen. Erst wenn das Eintragen beendigt, also das normale Verhältnis von Naphtalinkörper zum Sulfonierungsmittel hergestellt ist, läßt man die Temperatur allmählich bis zur vorgeschriebenen Höhe steigen. Bei der Monosulfonierung des β-Naphtols läßt sich, abgesehen von der als Zwischenprodukt auftretenden 2,1-Säure, die *gleichzeitige* Entstehung der beiden stabileren isomeren Säuren von der Konstitution 2,6 und 2,8

SO_3H / —OH — 2,1-Säure

SO_3H / —OH — 2,8-Säure

HO_3S— / —OH, — 2,6-Säure

wie oben angedeutet, kaum vermeiden. Nur bei besonders niedrigen Temperaturen entsteht fast ausschließlich die 2,8-Säure, während schon bei Temperaturen weit unter 100°, also etwa bei 50°, bei längerer Einwirkungsdauer die isomere 2,6-Säure in reichlichen Mengen auftritt. Die unten empfohlene Trennungsmethode des aus der 2,6- und der 2,8-Naphtolsulfonsäure bestehenden Sulfonierungsgemisches mittels NaCl beruht auf der Schwerlöslichkeit des Na-Salzes der 2,6-Naphtolsulfonsäure in NaCl-haltigem Wasser. Die Trennung ist übrigens *unvollkommen* vor allem insofern, als die 2,8- mit der isomeren 2,6-Naphtolsulfonsäure verunreinigt ist, während die schwerlösliche 2,6-Naphtolsulfonsäure sich naturgemäß durch Umkristallisieren leichter von fremden Beimengungen befreien läßt. Die beiden Sulfonsäuren unterscheiden sich ferner auch hinsichtlich ihres Kombinationsvermögens gegenüber Diazoverbindungen nicht unwesentlich, so daß sich eine Verunreinigung der (infolge der Sulfogruppe in 8-Stellung, s. unten S. 119) *schwerer* kuppelnden 2,8-Säure durch die leicht kuppelnde 2,6-Säure sicher nachweisen und unter passenden Bedingungen auch beseitigen läßt. Als geeignete Diazoverbindung ist auch hier wieder das p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zu empfehlen. Der Farbstoff p-Nitranilin-diazo-2,6-Säure ist in neutraler Lösung rotstichiger als der entsprechende Farbstoff der 2,8-Säure und zudem schwerer löslich. Beim Übersättigen mit Ätzalkali schlagen beide in ein blaustichiges Rot um. Beim Aufgießen der alkalischen Lösung auf Fließpapier offenbart sich beim Farbstoff der 2,8-Säure die Neigung, hydrolytisch zu dissoziieren, durch das Auftreten einer gelb-

roten Zone um den blauroten Kern, während die Lösung des Farbstoffes der 2,6-Säure ein einheitliches Aussehen aufweist, und auch, solange die CO_2 der Atmosphäre die Wirkung des Ätzalkalis nicht aufhebt, unverändert bleibt.

Will man die verschiedene Kupplungsenergie der beiden Sulfonsäuren deutlich zum Ausdruck bringen, so ist es hier wie in allen ähnlichen Fällen erforderlich, die Kupplungsbedingungen derart zu gestalten, daß zwar der leichter kombinierende Bestandteil noch ziemlich schnell mit der Diazoverbindung zum Farbstoff zusammentreten kann, während der übrigbleibende schwerer kuppelnde Bestandteil der Mischung die zur Farbstoffbildung erforderlichen Bedingungen nicht findet. Diese Bedingungen sind von Fall zu Fall zu ermitteln und ergeben sich leicht, wenn man die einzelnen Bestandteile getrennt auf ihr Verhalten untersucht. Im vorliegenden Falle zeigt sich z. B. hinsichtlich der beiden isomeren Säuren, daß gewisse, übrigens verhältnismäßig geringe Konzentrationen der Essigsäure die Kupplungsfähigkeit gegenüber einem p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid von bestimmter Beschaffenheit (wie es z. B. erhalten wird, wenn man die nach der Vorschrift von S. 90 hergestellte salzsaure Diazo-Lösung, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion auf Kongopapier, mit Na-Acetat versetzt) nahezu aufheben. Aber diese Konzentrationen sind, wie aus der Vorschrift hervorgeht, für beide Säuren so erheblich verschieden, daß, nach Vollendung der Farbstoffbildung aus überschüssigem Diazoniumchlorid und 2,6-Säure, leicht und für längere Zeit dieser Überschuß an Diazoverbindung nachweisbar ist, bis dann allmählich erst die 2,8-Säure merklich in Reaktion zu treten beginnt. Ein in der Farbentechnik häufig angewandtes Verfahren zum Trennen isomerer, aber verschieden leicht kuppelnder Naphtolsulfonsäuren besteht darin, daß man die Kupplung in alkalischer (meist Soda) Lösung ausführt, z. B. mittels Xyloldiazoniumchlorid. Jedoch hat dasselbe, wenn es genaue Ergebnisse liefern soll, eine auf andere Weise, z. B. durch Titration mittels Diazo- oder Jodlösung, erlangte Kenntnis der Zusammensetzung des Gemisches zur Voraussetzung.

Die wichtigsten Naphtolsulfonsäuren sind:

I. **Monosulfonsäuren** (Mol.-Gew. 224)

Formel	Name	Darstellung
OH / SO_3H (1,4-Stellung)	1,4-Naphtolsulfonsäure. (Nevile-Winthersche Säure).	Aus 1,4-Naphtylaminsulfonsäure durch Umkochung der Aminogruppe.

Formel	Name	Darstellung
HO_3S—[Naphthalin]—OH	2,6-Naphtolsulfonsäure. (SCHÄFFER-Säure.)	Aus β-Naphtol durch Sulfonieren bei höherer Temperatur.
HO_3S—[Naphthalin]—OH	2,7-Naphtholsulfonsäure. (F[δ]-Säure.)	Aus 2,7-Naphtalindisulfonsäure durch Verschmelzen einer Sulfogruppe.
HO_3S, [Naphthalin]—OH	2,8-Naphtolsulfonsäure. (Croceïnsäure, Säure B.)	Aus β-Naphtol durch Sulfonieren bei niedriger Temperatur.

II. Disulfonsäuren (Mol.-Gew. 304)

Formel	Name	Darstellung
HO_3S—[Naphthalin]—OH, —SO_3H	2,3,6-Naphtoldisulfonsäure. (R-Säure.)	Durch Sulfonieren von β-Naphtol bei höherer Temperatur.
HO_3S, HO_3S—[Naphthalin]—OH	2,6,8-Naphtoldisulfonsäure. (G-Säure.)	Durch Sulfonieren von β-Naphtol bei niedriger Temperatur.

III. Trisulfonsäuren (Mol.-Gew. 384)

Formel	Name	Darstellung
HO_3S, HO_3S—[Naphthalin]—OH, —SO_3H	2,3,6,8-Naphtoltrisulfonsäure.	Durch Sulfonieren von R- und G-Säure bei höherer Temperatur.

Übungsbeispiel: 2,6- und 2,8-Naphtolsulfonsäure.

Ausgangsmaterialien. β-Naphtol, konzentrierte Schwefelsäure von 66° Bé.

Hilfsstoffe. Kalkmilch, Sodalösung, NaCl-Lösung.

Darstellung. 50 g fein gepulvertes β-Naphtol werden portionsweise eingetragen in 100 g konzentrierte H_2SO_4, wobei man die Temperatur des Sulfonierungsgemisches 50° nicht übersteigen läßt. Nach vollendetem Eintragen erhält man die Schmelze bei der nämlichen Temperatur so lange, bis eine Probe derselben, beim Verdünnen mit Wasser, kein freies β-Naphtol mehr abscheidet, oder, was eine schärfere Erkennung gestattet, beim Ausschütteln mit Äther sich als frei von β-Naphtol erweist. Man gießt nunmehr das Reaktionsprodukt unter Umrühren in 300—400 ccm kaltes Wasser, neutralisiert die schwefelsaure Naphtolsulfonsäurelösung mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaktion auf Phenolphtaleïnpapier, kocht kurz auf, saugt vom Gips ab, den man noch einmal mit Wasser auskocht, dampft die Kalksalze bis auf etwa $^1/_4$—$^1/_2$ l ein und versetzt die Lösung, nach dem Abfiltrieren des durch das Eindampfen ausgeschiedenen Gipses, so lange mit Soda, bis sämtlicher Kalk ausgefällt ist (Prüfung mittels einer filtrierten

Probe). Man filtriert vom $CaCO_3$ ab und erhält auf solche Weise eine Lösung der sulfonsauren Na-Salze. Um das Mengenverhältnis der beiden Isomeren festzustellen, verfährt man auf folgende Weise: 10 ccm der etwa 250 ccm betragenden Lösung (entsprechend etwa 2 g β-Naphtol) werden mit Salzsäure genau neutralisiert und auf 100 ccm eingestellt. 10 ccm davon, = ca. 0,2 g β-Naphtol, werden unter Hinzufügung von 25 ccm einer halbgesättigten NaCl-Lösung mit 3 ccm einer $6^0/_0$ igen Essigsäure angesäuert. Zur Titration verwendet man ein aus p-Nitranilin bereitete (s. S. 90 f.) und bis zum Verschwinden der mineralsauren Reaktion (Kongopapier!) mit Na-Acetat versetzte Diazolösung von bekanntem Gehalt, etwa $^1/_{20}$ normal. Man läßt vorsichtig unter Umrühren so lange Diazolösung zulaufen, als noch der in salzhaltigem Wasser schwer lösliche Schäffer-Salz-Farbstoff ausfällt und Diazolösung im Auslauf einer auf Fließpapier gebrachten Tüpfelprobe nicht nachweisbar ist. Sobald die gesamte Schäffer-Säure des Reaktionsproduktes in Azofarbstoff übergeführt ist, bemerkt man bei weiterer Zugabe von Diazolösung das Auftreten des wesentlich gelbstichigeren, in salzhaltigem Wasser merklich löslicheren Farbstoffes der 2,8-Säure, dessen Bildung jedoch wie erwähnt so langsam fortschreitet, daß sich das Vorhandensein von Diazolösung im farblosen Auslauf einer Tüpfelprobe leicht feststellen läßt. Die Titrationen sind nach Möglichkeit bei Tageslicht auszuführen, um die Farbentöne der Farbstoffniederschläge besser unterscheiden zu können. Bei ein- oder zweimaliger Wiederholung dieser Kupplungsprobe mit je 10 ccm läßt sich der Punkt, bei dem die 2,6-Säure verbraucht ist, ziemlich sicher feststellen. Man kuppelt alsdann die 2,8-Säure, nach Neutralisation der Essigsäure mittels Bicarbonat, gleichfalls aus und kann nunmehr aus der Anzahl der für die beiden isomeren Säuren jeweils verbrauchten Kubikzentimeter Diazolösung nicht nur auf das Mengenverhältnis der beiden isomeren Sulfonsäuren, sondern auch auf die absoluten Beträge, in denen sie bei der Sulfonierung entstanden sind, zurückschließen. Man versetzt, um sie zu trennen, das Reaktionsgemisch mit dem gleichen Volumen einer gesättigten reinen NaCl-Lösung. Nach dem völligen Erkalten des Reaktionsproduktes hat sich das 2,6-naphtolsulfonsaure Na fast vollkommen ausgeschieden, während das Na-Salz der isomeren 2,8-Säure in Lösung bleibt. Die Ausscheidung wird abgesaugt und mit etwa 100 ccm halbgesättigter NaCl-Lösung ausgewaschen.

Ein anderes Verfahren zur Aufarbeitung der Sulfonierungsschmelze wird in der Weise ausgeführt, daß man das Reaktionsprodukt, statt in Wasser, in konzentrierte NaCl-Lösung einlaufen läßt; hierdurch wird gleichfalls die 2,6-Naphtolsulfonsäure, und zwar

vermöge ihrer Acidität in Form ihres Na-Salzes, zur Abscheidung gebracht, während das Salz der 2,8-Säure zum allergrößten Teil in Lösung bleibt, bzw. sich durch Auswaschen des 2,6-Salzes aus dem Niederschlag entfernen läßt. Dieses Verfahren empfiehlt sich jedoch mehr in solchen Fällen, in denen es sich ausschließlich um die Gewinnung der 2,6-Naphtolsulfonsäure handelt, während man die 2,8-Säure, die bei Auswahl der richtigen Reaktionsbedingungen (s. oben) nur in geringer Menge entstanden ist, preisgibt.

Dioxynaphtalinsulfonsäuren.

Diese werden erhalten entweder durch Sulfonieren von Dioxynaphtalinen, oder aus Aminonaphtol- bzw. Naphtylendiaminsulfonsäuren durch Umkochung einer bzw. beider Aminogruppen, oder aus Naphtoldi- und Trisulfonsäuren bzw. Naphtalintri- und Tetrasulfonsäuren durch Verschmelzung einer bzw. zweier Sulfongruppen.

Die wichtigsten sind:

I. **Monosulfonsäuren** (Mol.-Gew. 240)

HO OH

SO_3H

1,8,4-Dioxynaphtalinsulfonsäure. (S-Säure.)

Aus 1,8,4-Aminonaphtolsulfonsäure durch Umkochung oder aus 1,4,8-Naphtoldisulfonsäure durch Verschmelzen der Sulfogruppe in 8-Stellung.

II. **Disulfonsäuren** (Mol.-Gew. 320)

HO OH

HO_3S SO_3H

1,8,3,6-Dioxynaphtalindisulfonsäure. (Chromotropsäure.)

Aus 1,3,6,8-Naphtoltrisulfonsäure durch Verschmelzen.

Aminonaphtolsulfonsäuren.

Diese werden gewonnen entweder durch Sulfonieren der Aminonaphtole, oder aus Naphtylendiaminsulfonsäuren durch Umkochung einer Aminogruppe, oder aus Dioxynaphtalinsulfonsäuren durch Amidierung einer Hydroxylgruppe, oder aus Naphtylamindi- und trisulfonsäuren durch Verschmelzung, oder aus den Nitroso- und Azoderivaten der Naphtolsulfonsäuren durch Reduktion.

Die wichtigsten sind:

I. **Monosulfonsäuren** (Mol.-Gew. 239)

HO NH_2

SO_3H

1,8,4-Aminonaphtolsulfonsäure. (S-Säure.)

Aus 1,4,8-Naphtylamindisulfonsäure durch Verschmelzung der Sulfogruppe in 8-Stellung.

Formel	Name	Darstellung
NH_2, HO_3S, OH	2,3,6-Aminonaphtolsulfonsäure. (R-Säure.)	Aus 2,3,6-Naphtylamindisulfonsäure durch Verschmelzen der Sulfogruppe in 3-Stellung.
HO, NH_2, HO_3S	2,8,6-Aminonaphtolsulfonsäure. (γ-Säure.)	Aus 2,6,8-Naphtylamindisulfonsäure (G) durch Verschmelzen der Sulfogruppe in 8-Stellung.

II. Disulfonsäuren (Mol.-Gew. 319)

Formel	Name	Darstellung
HO, NH_2, SO_3H, SO_3H	1,8,2,4-Aminonaphtoldisulfonsäure. (SS-Säure.)	Durch Verschmelzen der 1,2,4,8-Naphtylamintrisulfonsäure bzw. des Anhydrids.
HO, NH_2, HO_3S, SO_3H	1,8,3,6-Aminonaphtoldisulfonsäure. (H-Säure.)	Aus 1,3,6,8-Naphtylamintrisulfonsäure durch Verschmelzen der Sulfogruppe in 8-Stellung.
HO, NH_2, HO_3S, SO_3H	1,8,4,6-Aminonaphtoldisulfonsäure. (K-Säure.)	Aus 1,4,6,8-Naphtylamintrisulfonsäure durch Verschmelzen der Sulfogruppe in 8-Stellung.
HO, NH_2, HO_3S, SO_3H	2,8,3,6-Aminonaphtoldisulfonsäure. (RR-Säure.)	Aus 2,3,6,8-Naphtylamintrisulfonsäure durch Verschmelzen der Sulfogruppe in 8-Stellung.

Naphtylendiaminsulfonsäuren.

Diese entstehen entweder durch Sulfonieren der Naphtylendiamine, oder durch Reduktion der Dinitronaphtalin- bzw. Nitronaphtylaminsulfonsäuren, oder aus den entsprechenden Aminonaphtol- bzw. Dioxynaphtalinsulfonsäuren durch Amidierung.

Die wichtigsten sind:

I. Monosulfonsäuren (Mol.-Gew. 238)

Formel	Name	Darstellung
NH_2, NH_2, HO_3S	1,3,6-Naphtylendiaminsulfonsäure.	Durch Erhitzen von 1,3,6-Naphtylamindisulfonsäure oder 1,3,6-Naphtoldisulfonsäure mit Ammoniak auf höhere Temperatur.
NH_2, HO_3S, NH_2	1,4,6-Naphtylendiaminsulfonsäure.	Als Acetylverbindung durch Reduktion der durch Nitrieren von Acetyl-1,6- bzw. 1,7-Naphtylaminsulfonsäure erhaltenen Nitrosäure.

II. Disulfonsäuren (Mol.-Gew. 318)

Formel	Name	Darstellung
NH_2, HO_3S—, —SO_3H, H_2N (Naphtalinring)	1,5,3,7-Naphtylendiamindisulfonsäure.	Durch Reduktion der durch Nitrieren von 2,6 = 3,7-Naphtalindisulfonsäure gewonnenen Dinitronaphtalindisulfonsäure.

C. Sulfonsäuren der Anthrachinonreihe.

Die Anthrachinonsulfonsäuren sind von der größten Bedeutung für die Industrie der Anthracenfarbstoffe, wie sich aus folgender Übersicht ergibt:

Anthrachinon
- 1-Monosulfonsäure → 1-Aminoanthrachinon. / 1-Oxyanthrachinon.
- 2-Monosulfonsäure → 2-Oxyanthrachinon → Alizarin.
- 1,5-Disulfonsäure → 1,5-Diaminoanthrachinon. / Anthrarufin.
- 1,8-Disulfonsäure → 1,8-Diaminoanthrachinon. / Chrysazin.
- 2,6-Disulfonsäure → Anthraflavinsäure → Flavopurpurin.
- 2,7-Disulfonsäure → Isoanthraflavinsäure → Isopurpurin.

2-Anthrachinonsulfonsaures Natrium (Mol.-Gew. 328) („Silbersalz")

$C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + H_2O$ oder $C_6H_4(CO)_2C_6H_3$—SO_3Na $+ H_2O$.

Darstellung. Durch Sulfonieren von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure von 50% SO_3-Gehalt bei 160°.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 100 g Anthrachinon,
100 g Schwefelsäure von 50% SO_3-Gehalt.

Unter Verwendung des auf S. 30 erwähnten gußeisernen Schmelzkessels, welcher sich in einem Ölbade befindet, werden 100 g Oleum von 50% SO_3-Gehalt bis zum Schmelzen erwärmt und 100 g trocknes, gepulvertes Anthrachinon allmählich dahineingerührt. Hierauf wird die Mischung so erwärmt, daß ihre Temperatur im Laufe einer Stunde 160° erreicht hat. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in die mehrfache Menge gehacktes Eis gerührt, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und vom unveränderten Anthrachinon abfiltriert. Das heiße Filtrat wird mit Ätznatron neutralisiert und erkalten gelassen. Dabei fällt der größte Teil des anthrachinonsulfonsauren Natriums in silberglänzenden Blättchen aus, welche abgesaugt werden. Durch

Konzentrieren des Filtrats wird eine weitere Menge gewonnen. Die letzten Anteile enthalten neben Glaubersalz etwas anthrachinondisulfonsaures Natrium.

Eigenschaften. Silberglänzende Blättchen. Liefern beim Verschmelzen mit Ätznatron und Kaliumchlorat Alizarin.

5. Phenole.

Die wichtigsten Methoden, um die Hydroxylgruppe in aromatische Verbindungen einzuführen, sind:

1. Das Verschmelzen der Alkalisalze von Sulfonsäuren mit Ätzalkalien (nach Kekulé, Wurtz, Dusart), wobei das Alkalisalz eines Phenols neben Alkalisulfit und Wasser entsteht:

$$R \cdot SO_3Na + 2\,NaOH \longrightarrow R \cdot ONa + Na_2SO_3 + H_2O\,.$$

2. Das Kochen der Diazoniumsalze in wäßrig-schwefelsaurer Lösung:

$$R \cdot N_2 \cdot SO_4H + H_2O \longrightarrow R \cdot OH + N_2 + H_2SO_4\,.$$

Technische Beispiele für diese Methoden liefern die Umwandlung von Benzoldisulfonsäure in Resorcin

$$C_6H_4{<}^{SO_3H}_{SO_3H} \longrightarrow C_6H_4(OH)_2$$

und von Naphthionsäure in Echtrot-C-Säure oder 1,4-Naphtolsulfonsäure (altes Verfahren):

$$C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H) \longrightarrow C_{10}H_6{<}^{N_2}_{SO_2-O}{>} \longrightarrow C_{10}H_6(OH)(SO_3H)\,.$$

Wasserstoffatome lassen sich in den aromatischen Verbindungen nur schwer durch Hydroxylgruppen direkt ersetzen. Dies gelingt zuweilen durch Oxydationsmittel. So liefert anthrachinonmonosulfonsaures Natrium beim Schmelzen mit Ätznatron in Gegenwart von Kaliumchlorat das Natriumsalz des Dioxyanthrachinons (Alizarin).

$$C_{14}H_7O_2 \cdot SO_3Na + 3\,NaOH + O \longrightarrow C_{14}H_6O_2(ONa)_2 + Na_2SO_3 + 2\,H_2O\,.$$

Alizarin wird beim Erhitzen mit Arsensäure oder Mangansuperoxyd in schwefelsaurer Lösung in Purpurin (Trioxyanthrachinon) verwandelt.

$$C_{14}H_6O_2(OH)_2 + O \longrightarrow C_{14}H_5O_2(OH)_3\,.$$

Durch Nitrierung gehen die Phenole in Nitrophenole über, welche bei der Reduktion die entsprechenden Aminophenole liefern. Von

letzteren sind p-Aminophenol und die Dialkyl-m-aminophenole die wichtigsten.

Durch Sulfonierung werden Phenolsulfonsäuren erzeugt. Unter diesen spielen die Naphtolsulfonsäuren (s. S. 35f.) eine außerordentlich wichtige Rolle in der Technik der Azofarbstoffe.

Durch die Einführung der Hydroxylgruppe erlangen die aromatischen Verbindungen einen ausgeprägten sauren Charakter, so daß sie sich in verdünnten Ätzalkalien unter Bildung von Alkalisalzen lösen. Nicht aber vermögen sie Alkalicarbonate zu zerlegen. Dies ist erst dann der Fall, wenn die Phenyl- oder Naphthylgruppe durch Einführung einer Nitrogruppe oder eines Halogenatoms genügend sauer geworden ist.

Gewöhnlich bildet die Hydroxylgruppe (oder eine basische Gruppe) einen Bestandteil jedes organischen Farbstoffes, und es kommt wohl vor, daß sie wegen ihrer sauren Natur die Eigenschaften desselben ungünstig beeinflußt. In diesem Falle alkyliert man den fertigen Farbstoff, indem man das Alkalisalz mit Halogenalkyl in Umsetzung bringt (Brillantgelb ⟶ Chrysophenin).

A. Hydroxylverbindungen der Benzolreihe.

Phenol (Mol.-Gew. 94)

$C_6H_5 \cdot OH$ oder ⬡–OH.

Darstellung, s. S. 9 u. 11, aus Steinkohlenteer. Wird synthetisch durch Verschmelzen von benzolsulfonsaurem Natrium mit Ätznatron gewonnen.

Eigenschaften. Lange, farblose Prismen. Fp. 43°, Kp. 183°, D_{15} 1,066. Löslich in 15 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Bei 84° in allen Verhältnissen in Wasser löslich. Konzentrierte Salpetersäure verwandelt es, je nach den Versuchsbedingungen, in o- und p-Nitrophenol, in Dinitrophenol und in Trinitrophenol (Pikrinsäure). Kohlendioxyd führt Phenolnatrium in Natriumsalicylat über (Näheres s. S. 81 f.).

Das Handelsprodukt soll nicht unter 30° schmelzen und bei 183—186° sieden. Sein Gehalt kann nach zwei Methoden bestimmt werden. Entweder nach Degener durch Titrieren mit Bromwasser (dessen Gehalt mit Jodkalium ermittelt ist), indem man der wäßrigen Lösung so lange Bromwasser hinzufügt, bis die Flüssigkeit gelb gefärbt ist, und den Überschuß des zugesetzten Broms mit Jodkalium bestimmt. Oder nach Messinger und Vortmann, indem man die erwärmte alkalische Phenollösung so lange mit einer Jodlösung versetzt, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod stark gelb gefärbt

ist, worauf beim Umschütteln ein hochroter Niederschlag von Dijodphenoljodid

$$\text{OJ-}C_6H_3\text{(J)}_2 \quad (\text{OJ},\ -\text{J},\ \text{J})$$

entsteht. Das überschüssige Jod wird nach dem Ansäuern mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Phenol dient zur Darstellung von Trinitrophenol (Pikrinsäure) und Salicylsäure und findet ferner als Antisepticum ausgedehnte Anwendung.

Paraminophenol (Mol.-Gew. 109)

$$C_6H_4<^{OH}_{NH_2} \quad \text{oder} \quad HO-C_6H_4-NH_2 .$$

Darstellung. Durch Reduktion von p-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure nach der Gleichung:

$$\underbrace{2\,C_6H_4<^{OH}_{NO_2}}_{278} + \underbrace{3\,Sn}_{354} + \underbrace{14\,HCl}_{511} \longrightarrow 2\,C_6H_4<^{OH}_{NH_2 \cdot HCl} + 3\,SnCl_4 + 4\,H_2O .$$

Übungsbeispiel.

Angewandt: 100 g p-Nitrophenol,
135 g granuliertes Zinn,
500 g Salzsäure (D 1,16).

In einem 5 l-Rundkolben werden 135 g Zinn mit 500 g Salzsäure (D 1,16) übergossen und bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung erwärmt. Hierzu fügt man portionsweise 100 g p-Nitrophenol. Die Reduktion geht unter Aufwallen der Flüssigkeit bei jedesmaligem Eintragen schnell vor sich. Man gießt den Kolbeninhalt in eine Porzellanschale und dampft, erst über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade, bis zur Trockne ein. Der Rückstand, aus dem Zinndoppelsalz des p-Aminophenols bestehend, wird in 3 l heißem Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entzinnt. Nach dem Filtrieren vom Schwefelzinn wird letzteres mit heißem Wasser ausgekocht und das Filtrat davon, mit dem ersten vereinigt, in einem Rundkolben über freier Flamme so weit eingedampft, daß sich beim Erkalten Kristalle ausscheiden. Das auskristallisierte salzsaure p-Aminophenol wird abgesaugt. Das Filtrat liefert beim Sättigen mit Chlorwasserstoffgas eine weitere Kristallmenge.

Eigenschaften. Schwach gefärbte prismatische Kristalle. Das mit Natriumkarbonat frei gemachte p-Aminophenol bildet Blättchen,

Fp. 184⁰. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung liefert mit Chlorkalklösung gelbes Chinonchlorimid.

Paraminophenol dient zur Darstellung von Dinitrooxydiphenylamin.

Resorcin (Mol.-Gew. 110)

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad HO\!\!-\!C_6H_4\!-\!OH \;(\text{m})$$

Darstellung. Durch Verschmelzen von benzoldisulfonsaurem Natrium mit der doppelten Menge Ätznatron bei 270⁰. Die in Wasser gelöste und mit Schwefelsäure übersättigte Schmelze wird mit Benzol extrahiert und der Benzolrückstand bei vermindertem Druck destilliert.

Eigenschaften. Farblose rhombische Kristalle aus Benzol, Fp. 118⁰, Kp. 276⁰. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, nicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Liefert beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid Fluoresceïn.

Dimethyl-m-aminophenol (Mol.-Gew. 137)

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad HO\!-\!C_6H_4\!-\!N(CH_3)_2 \;(\text{m})$$

Darstellung. Durch Verschmelzen von dimethylanilin-m-sulfonsaurem Alkali mit Ätzalkali bei 270—280⁰.

Übungsbeispiel.

Angew.: 150 g Dimethylanilin-m-sulfonsaures Kalium (s. S. 30),
200 g Ätzkali.

Die Schmelze wird am besten im Liebermannschen Apparat in einer ca. 500 ccm fassenden Nickelschale vorgenommen, welche in ein Anthracen enthaltendes kupfernes Bad eingehängt ist. Ein gleichmäßiger Schmelzfluß läßt sich dann leicht erzielen, wenn man die Schale mit einem Kupferdeckel schließt, welcher zur Aufnahme von Anthracen doppelwandig gestaltet ist und einen (seitlicher Erhitzung durch einen Bunsenbrenner dienenden) zungenförmigen Ansatz hat. Dadurch ist der Luftzutritt zur Schmelze verhindert und letztere hat durch die Einwirkung der Oberhitze in allen Teilen eine gleichmäßige Temperatur. Durch einen am Deckel befindlichen isolierten Griff läßt sich dieser leicht abnehmen und der Gang der Schmelze kontrollieren.

Man bringt in die Nickelschale 200 g Ätzkali und 25 ccm Wasser und reguliert die Temperatur des geschmolzenen Kalis auf 250° (Thermometer in Kupferhülse). Dann werden 150 g fein gepulvertes, trocknes dimethylanilin-m-sulfonsaures Kalium in die Schmelze auf einmal eingetragen und mit einem kräftigen Nickelspatel darin sorgfältig verrührt; der Deckel wird aufgesetzt und die Schmelze während ca. 2 Stunden auf 270—280° Innentemperatur erhitzt. Das gebildete Dimethyl-m-aminophenolkalium scheidet sich als ölige Schicht oben ab. Nach dieser Zeit läßt man die Schmelze erkalten, löst sie in 3 l Wasser, säuert sie mit Salzsäure an, filtriert von einer geringen Menge brauner Flocken ab und neutralisiert das Filtrat mit Kaliumbicarbonat. Dabei scheidet sich das Dimethyl-m-aminophenol in alsbald erstarrenden öligen Tröpfchen ab. Durch Sättigen der Lösung mit Kochsalz läßt sich die Abscheidung vervollständigen. Man schüttelt nun die Flüssigkeit mit Benzol aus, trocknet die benzolische Lösung mit frischgeglühter Pottasche und destilliert das Benzol ab. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Das sich leicht rötlich färbende Destillat erstarrt bald. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man das Dimethyl-m-aminophenol rein.

Eigenschaften. Kristallbüschel, Fp. 87°; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, in Ätzalkalien und verdünnten Säuren.

Dient zur Darstellung von Rhodamin und Pyronin.

Diäthyl-m-aminophenol (Mol.-Gew. 165)

$C_6H_4<^{OH}_{N(C_2H_5)_2}$ oder HO–⬡–$N(C_2H_5)_2$.

Darstellung. Durch Verschmelzen von diäthylanilin-m-sulfonsaurem Alkali mit Ätzalkali.

Eigenschaften. Gleicht sehr den Dimethyl-m-aminophenol.

o-Nitrosodimethyl-m-aminophenolchlorhydrat (Mol.-Gew. 202,5),

$HCl \cdot (CH_3)_2N \cdot C_6H_3<^{NO}_{OH}$ oder

$(CH_3)_2N$(H, Cl)–⬡(NO)–OH bzw. $(CH_3)_2N$(Cl)=⬡(=NOH)–OH .

Darstellung. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures Dimethyl-m-aminophenol.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 20 g Dimethyl-m-aminophenol,
60 g Salzsäure (D 1,19),
10,6 g Natriumnitrit von 94%.

In die mit umgebendem Eis auf 0° gekühlte Lösung von 20 g Dimethyl-m-aminophenol in der Mischung von 60 g Salzsäure (D 1,19) und 10 g Wasser läßt man unter Rühren die Lösung von 10,6 g Natriumnitrit von 94% in 100 g Wasser langsam einfließen. Aus der gelbroten Lösung scheiden sich alsbald gelbe Prismen in zunehmender Menge ab. Sie werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Gelbe Prismen, in Wasser mit gelbroter Farbe löslich; zersetzen sich bei 184°. Die mit Natriumcarbonat als brauner Niederschlag abgeschiedene Base kristallisiert aus Alkohol in bräunlichgelben, federartigen, filzigen Kristallen, Fp. 169°; liefert mit α-Naphtylamin den Oxazinfarbstoff Nilblau (s. S. 254 f.).

B. Hydroxylverbindungen der Naphtalinreihe.

Für die Darstellung von Hydroxylverbindungen der Naphtalinreihe kommen 3 Methoden in Betracht (vgl. auch S. 41):

1. Die Verschmelzung von Sulfonsäuren bzw. deren Salzen:

$$R \cdot SO_3Na + 2NaOH \longrightarrow R \cdot ONa + Na_2SO_3 .$$

2. Die Verschmelzung von Halogenverbindungen:

$$R \cdot Cl + 2NaOH \longrightarrow R \cdot ONa + NaCl .$$

3. Die Umkochung von Aminoverbindungen:

$$R \cdot NH_2 \longrightarrow R \cdot OH .$$

Die letztere Methode kann auf verschiedene Weise zur Ausführung gebracht werden:

a) Abspaltung von NH_3 durch Hydrolyse:

$$R \cdot NH_2 + H_2O \longrightarrow R \cdot OH + NH_3 .$$

b) Überführung der Amino- in die Diazoniumverbindungen und Abspaltung von N_2 durch Verkochen:

$$R \cdot NH_2 + NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow R \cdot N_2 \cdot SO_4Na + 2H_2O ,$$

$$R \cdot N_2 \cdot SO_4Na + H_2O \longrightarrow R \cdot OH + N_2 + NaHSO_4 .$$

c) Umkochen der Aminoverbindungen mit Bisulfit.

Ausgedehnte Anwendung in der Technik finden die Methoden 1, 3b und neuerdings 3c, welch letztere Methode in zahlreichen Fällen die Methode 3b verdrängt hat, da sie reinere Produkte und bessere Ausbeuten liefert.

Die Methode 3c beruht auf dem Umstande, daß die sauren Schwefligsäuresalze, die Bisulfite, auf Aminoverbindungen insbesondere der Naphtalinreihe unter Bildung von SO_2-Estern einwirken nach der Gleichung:

$$R \cdot NH_2 + 2 NaHSO_3 \longrightarrow R \cdot O \cdot SO_2Na + NaNH_4SO_3 .$$

Zur Abspaltung des NH_3 und gleichzeitigen Veresterung durch Bisulfit bedarf man eines ziemlich bedeutenden Überschusses an Bisulfit, da andernfalls die Reaktion schon vor der quantitativen Umwandlung der Aminoverbindungen zum Stillstand gelangt. Etwa 6 Mol. $NaHSO_3$ (in Form einer Lösung von etwa 35—40° Bé) auf 1 Mol. $R \cdot NH_2$ ist das im Durchschnitt erforderliche Quantum Bisulfit. Das Ende der Umkochung, d. h. der Umwandlung des Amins $R \cdot NH_2$ in den Ester $R \cdot O \cdot SO_2Na$, z. B. der unten genannten 1,4-Naphtylaminsulfonsäure in den Ester der 1,4-Naphtolsulfonsäure:

NH_2 — SO_3Na (Naphthalin) $\longrightarrow$ $O \cdot SO_2Na$ — SO_3Na (Naphthalin)

läßt sich in roher Weise schon dadurch erkennen, daß beim Ansäuern einer Probe des Reaktionsproduktes mit Salz- oder Schwefelsäure keine Ausscheidung der in Wasser äußerst schwer löslichen Naphthionsäure mehr stattfindet. Eine genauere Probe, die selbst die geringen, der Löslichkeit der Naphthionsäure im angesäuerten Reaktionsprodukt entsprechenden Mengen derselben noch festzustellen gestattet und die auch in solchen Fällen Anwendung finden muß, in denen das Amin in verdünnten Säuren leicht löslich ist, wie dies z. B. für die Naphtylamintrisulfonsäuren zutrifft, wird in folgender Weise vorgenommen: Einige Kubikzentimeter der Lösung werden mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure angesäuert, und nachdem man sich von der mineralsauren Reaktion der Flüssigkeit durch eine Prüfung vermittelst Kongopapier (Lackmus ist in diesen Fällen aus naheliegenden Gründen nicht anwendbar) überzeugt hat, wird die frei gewordene schweflige Säure, deren Gegenwart bei den nachfolgenden Proben äußerst störend sein würde, durch Aufkochen völlig vertrieben. Man teilt alsdann die so gewonnene Probe in 2 Teile: Der eine Teil wird durch Eis gekühlt, mit einigen Tropfen Nitritlösung versetzt (diazotiert) und durch Eingießen in eine sodaalkalische R-Salzlösung auf das Vorhandensein von Diazoverbindung geprüft, deren Gegenwart sich durch die Entstehung eines blaustichig roten, leicht löslichen Farbstoffes (dessen Ton mit dem Farbstoff Naphthionsäure-diazo-R-Salz zu vergleichen ist) kundgeben und auf

die Anwesenheit unveränderter Naphtylaminsulfonsäure im Reaktionsprodukt zurückschließen lassen würde. Mit dem anderen Teile der Probe wird die Prüfung ergänzt, indem man mit einer Diazoverbindung in schwach mineralsaurer Lösung kombiniert. Hierzu eignet sich besonders das p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Falls noch geringe Anteile der 1,4-Naphtylaminsulfonsäure in der Probe vorhanden sind, werden dieselben zuerst mit der Diazoverbindung zu einem Farbstoff zusammentreten, der von dem betreffenden sich schwieriger und daher später bildenden 1,4-Naphtolsulfonsäurefarbstoff leicht zu unterscheiden ist. Um in dieser Beziehung einen sicheren Anhalt zu haben, empfiehlt es sich, schwach angesäuerte, verdünnte Lösungen der 1,4-Naphtylamin- und Naphtolsulfonsäure zum Vergleich heranzuziehen und dieselben in der gleichen Weise wie die dem Reaktionsprodukt entnommene Probe, d. h. tropfenweise, mit der Diazolösung zu versetzen. Bei dieser äußerst scharfen Art der Prüfung muß allerdings beachtet werden, daß die zur Verwendung gelangenden technischen Ausgangsmaterialien nur in den seltensten Fällen so durchaus frei von Nebenprodukten sind, daß man auf eine völlige Umwandlung der Aminoverbindungen rechnen kann. Infolgedessen muß, wie oben angegeben, vor allem sorgfältig und zwar durch unmittelbaren Vergleich geprüft werden, ob die erhaltenen Farbstoffreaktionen tatsächlich dem angewandten Ausgangsmaterial oder nicht vielmehr einer Verunreinigung desselben zuzuschreiben sind.

Die Schwefligsäureester sind zwar in Wasser, selbst bei höheren Temperaturen, ziemlich beständig und werden auch beim Erhitzen mit verdünnter Säure nur wenig verändert; dennoch erleiden sie, offenbar unmittelbar nach ihrer Entstehung aus der Aminoverbindung, eine teilweise Dissoziation oder Hydrolyse:

$$R \cdot O \cdot SO_2Na + H_2O \longrightarrow R \cdot OH + NaHSO_3,$$

deren Betrag je nach dem Ester sehr verschieden ist, so daß die Reaktionsprodukte von Fall zu Fall wechselnde Mengen Ester, $R \cdot O \cdot SO_2Na$, neben freier Hydroxylverbindung, $R \cdot OH$, enthalten. Gegen ätzende und selbst gegen kohlensaure Alkalien sind die Ester außerordentlich empfindlich, so daß sie bereits bei gewöhnlichen Temperaturen einer weitgehenden Verseifung unterliegen:

$$R \cdot O \cdot SO_2Na + 2NaOH \longrightarrow R \cdot ONa + Na_2SO_3$$

und daher bei höheren Temperaturen von 60—90^0 leicht in die gewünschten Hydroxylverbindungen übergeführt werden können. Aber auch bei dieser einfachen Operation ist der sorgfältigen Prüfung der Reaktionsflüssigkeit durch einen geeigneten Indikator (Phenol-

phtaleïnpapier) großer Wert beizulegen, da bei ungenügendem Zusatz von Alkali nur eine teilweile Spaltung des Esters eintritt. Es ist also Alkali erforderlich nicht nur um das noch vorhandene Bisulfit zu neutralisieren und das entstandene NH_4NaSO_3 zu zersetzen, wobei, was zu Irrtümern Anlaß geben kann, zunächst nur eine ammoniakalische Reaktion auftritt, sondern darüber hinaus ist ein weiterer Betrag von Alkali aufzuwenden zur vollkommenen Zerlegung des Esters. Ob dieser Forderung Genüge geleistet worden ist, läßt sich nach dem Zusatz des Alkalis in einfachster Weise an einer Probe erkennen, die so lange zu kochen ist, bis alles NH_3 ausgetrieben ist. Auf Phenolphtaleïnpapier muß dieselbe alsdann eine bleibende Rötung erzeugen, im Gegensatz zu der durch Ammoniak erzeugten Rötung des Phenolphtaleïnpapiers, die nach sehr kurzer Zeit beim Liegen an der Luft wieder verschwindet. Da die Sulfite, selbst wenn sie in geringen Mengen vorhanden sind, bei der Azofarbstoffbildung äußerst störend wirken, aus dem Grunde, weil die Diazoverbindungen durch sie eine Reduktion oder sonstige weitgehende Umwandlung erleiden, so muß nach der Verseifung der Schwefligsäureester das Reaktionsprodukt mit überschüssiger Mineralsäure (s. oben die Bemerkung bei der Beschreibung der Probe) angesäuert und bis zum völligen Verschwinden der schwefligen Säure aufgekocht werden.

Eine andere Art der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nach der Umkochung mit Bisulfit besteht darin, daß man dieselbe in 3, statt wie oben beschrieben in 2 Phasen vor sich gehen läßt. Dadurch wird an Alkali gespart, aber die Aufarbeitung dauert ein wenig länger, wie aus folgendem hervorgeht:

1. Phase. Es wird mit überschüssiger Mineralsäure sauer gekocht. Dadurch werden die Sulfite zerlegt und SO_2 entfernt; es bleibt zurück der Schwefligsäureester neben der freien Hydroxylverbindung.

2. Phase. Es wird mit überschüssigem Alkali erhitzt. Dadurch wird der Ester verseift unter Bildung von $R \cdot O \cdot Na + Na_2SO_3 + NH_3$ (s. oben).

3. Phase. Es wird zum zweiten Male sauer gekocht, um die aus dem Ester abgespaltene und in Form von Na_2SO_3 vorhandene SO_2 zu vertreiben.

Übungsbeispiel.

Darstellung der 1,4-Naphtolsulfonsäure aus 1,4-Naphtylaminsulfonsäure mittels Bisulfit.

Ausgangsmaterial. 100 g Naphthionat.

Hilfsstoffe. Bisulfitlösung von 36—40° Bé, Natronlauge, Salzsäure.

Darstellung. 100 g Naphthionat, entsprechend etwa der Zusammensetzung

$$C_{10}H_6<^{NH_2}_{SO_3Na} + 4\,H_2O\,,$$

werden mit 800 g Bisulfitlösung von 36—40° Bé und 200 g Wasser auf dem Wasserbade oder am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis die rasch in Lösung gegangene Naphtylaminsulfonsäure sich höchstens nur noch in Spuren nachweisen läßt, was nach einigen Stunden der Fall ist, ohne daß äußerlich eine wesentliche Veränderung der Reaktionsflüssigkeit zu bemerken wäre. Hat die Untersuchung ergeben, daß 1,4-Naphtylaminsulfonsäure nicht mehr oder nur noch spurenweise vorhanden ist, so wird das Ganze aufgearbeitet, und zwar „sauer", falls es sich um die Gewinnung des 1,4-Naphtolsulfonsäure-Schwefligsäureesters handelt, dagegen „alkalisch", falls die unmittelbare Darstellung der 1,4-Naphtolsulfonsäure selbst beabsichtigt ist. Im ersteren Falle wird das Reaktionsprodukt mit einem geringen Überschuß von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure versetzt und die schweflige Säure weggekocht. Die so erzielte Lösung enthält alsdann neben dem Hauptprodukt, dem Schwefligsäureester, noch freie Naphtolsulfonsäure. Handelt es sich um die Darstellung nicht des Schwefligsäureesters, sondern der 1,4-Naphtolsulfonsäure, so tritt an Stelle der „sauren" Aufarbeitung die „alkalische", d. h. das Reaktionsprodukt wird mit so viel Natronlauge versetzt, daß die Reaktion auf Phenolphtaleïnpapier (Lackmus ist auch in diesem Falle nicht anwendbar) deutlich alkalisch ist und auch nach dem Aufkochen, wobei reichlich Ammoniak entweicht, bleibt. Die Spaltung des Schwefligsäureesters erfolgt außerordentlich rasch. Nach ihrer Vollendung wird die alkalische, noch das gesamte Sulfit enthaltende Lösung in einen geringen Überschuß von Salzsäure eingegossen (Prüfung mit Kongopapier) und die schweflige Säure durch Erhitzen völlig vertrieben. Bei einiger Konzentration der sauren, kochsalzhaltigen Lösung scheidet sich in schönen weißen Kristallen die 1,4-Naphtolsulfonsäure ab, die mittels ihrer Farbstoffe leicht als solche zu identifizieren ist.

Eigenschaften. Dient zur Darstellung von Naphtolgelb und von Azofarbstoffen.

α-**Naphtol** (Mol.-Gew. 144)

$C_{10}H_7 \cdot OH$ oder [Strukturformel: Naphthalinring mit OH in α-Stellung].

Darstellung. Durch Verschmelzen von *α*-naphtalinsulfonsaurem Natrium mit 2—3 Teilen Ätznatron und etwas Wasser bei 270°

bis 320°. Das die obere Schicht bildende Naphtolat wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Nach dem Erkalten wird das Naphtol abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert.

Eigenschaften. Farblose Nadeln aus heißem Wasser; Fp. 94°; Kp. 278—280°; mit Wasserdampf flüchtig. Die wäßrige Lösung wird durch Chlorkalklösung violett gefärbt.

Dient zur Darstellung von α-Naphtolsulfonsäuren, Naphtolgelb S, Azofarbstoffen und von α-Naphtolblau.

β-**Naphtol** (Mol.-Gew. 144)

$C_{10}H_7 \cdot OH$ oder —OH .

Darstellung. Durch Verschmelzen von β-naphtalinsulfonsaurem Natrium mit Ätznatron wie bei α-Naphtol.

Eigenschaften. Farblose Blättchen aus heißem Wasser; Fp. 122°; Kp. 286°; mit Wasserdampf flüchtig. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach grün gefärbt.

Dient zur Darstellung von β-Naphtolsulfonsäuren, Nitroso-β-naphtol, β-Naphtylamin, Azofarbstoffen und Meldolablau.

6. Aminoverbindungen.

A. Primäre Amine.

Die aromatischen Amine der allgemeinen Formel $R \cdot NH_2$ lassen sich auf dreierlei Weise technisch gewinnen:

1. durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen:

$$R \cdot NO_2 + 6H \longrightarrow R \cdot NH_2 + 2H_2O \,,$$

2. durch Amidierung der entsprechenden Hydroxylverbindungen:

$$R \cdot OH + NH_3 \longrightarrow R \cdot NH_2 + H_2O \,,$$

3. durch Amidierung der entsprechenden Halogenverbindungen:

$$R \cdot Cl + 2NH_3 \longrightarrow R \cdot NH_2 + NH_4Cl \,.$$

Letztere Methode findet nur in seltenen Fällen Anwendung, während die Methoden 1 und 2 von großer technischer Bedeutung sind.

Durch die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Nitrokörper lassen sich verschiedene Reduktionsstufen erzielen, wie z. B.

$$R\cdot\underbrace{N\cdot N}_{O}\cdot R\,,\quad R\cdot N:N\cdot R\,,\quad R\cdot NH\cdot OH\,,\quad R\cdot NH\cdot NH\cdot R\quad \text{und}\quad R\cdot NH_2\,,$$

und zwar hängt es von den Reaktionsbedingungen ab, welche Stufe das Endprodukt einnimmt. Die Verbindungen $R\cdot\underbrace{N\cdot N}_{O}\cdot R$ und $R\cdot N:N\cdot R$ entstehen in alkalischer, die Verbindungen $R\cdot NH\cdot OH$ in neutraler und endlich die Amine $R\cdot NH_2$ durch Reduktion in saurer Lösung, wobei allerdings in der Regel ein sehr geringer Grad der Acidität ausreicht, wie er z. B. den Salzen der Schwermetalle eigen ist, um die Entstehung anderer Nebenprodukte als der Amine auszuschließen.

Als Reduktionsmittel dienen im Laboratorium meist Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, oder Schwefelammonium, im großen der Billigkeit halber Eisen und Salzsäure.

Die Methode der Reduktion mit Eisen und Salzsäure bietet den weiteren Vorteil, daß man weniger Salzsäure benötigt als nach der Gleichung:

$$R\cdot NO_2 + 3Fe + 6HCl \longrightarrow 3FeCl_2 + 2H_2O + R\cdot NH_2$$

erforderlich sein würde.

Dies erklärt sich folgendermaßen:

Aus Eisen und Salzsäure bildet sich zunächst Eisenchlorür:

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2\,,$$

wobei der nascierende Wasserstoff die entsprechende Menge Nitroverbindung zur Aminoverbindung reduziert:

$$R\cdot NO_2 + 3H_2 \longrightarrow R\cdot NH_2 + 2H_2O\,.$$

Dann aber wirken bei Gegenwart des so gebildeten Eisenchlorürs Eisen, Wasser und Nitroverbindung unmittelbar aufeinander ein:

$$R\cdot NO_2 + Fe_2 + 4H_2O \longrightarrow R\cdot NH_2 + 2Fe(OH)_3\,.$$

Diese Reaktion, welche an sich nur bei andauernder Wärmezuführung und auch dann sehr träge verläuft, wird beschleunigt und erleichtert, indem das Eisenchlorür sich mit dem gebildeten Eisenhydroxyd, entsprechend etwa der Gleichung:

$$24FeCl_2 + 4R\cdot NO_2 + 4H_2O \longrightarrow 12Fe_2Cl_4O + 4R\cdot NH_2\,,$$

zu basischem Salz verbindet und so, analog einer Säure wirkend, die Reaktionsenergie steigert. Aus dem basischen Chlorid wird gemäß der Gleichung:

$$12Fe_2Cl_4O + 9Fe \longrightarrow 3Fe_3O_4 + 24FeCl_2$$

das Chlorür regeneriert, unter gleichzeitiger Bildung von Eisenoxyduloxyd.

In vielen Fällen, z. B. bei der Reduktion in Wasser leicht löslicher Nitrosulfonsäuren, läßt sich an Stelle von HCl auch Essig-

säure verwenden. Auch von dieser Säure bedarf es in solchen Fällen nur eines Bruchteiles der nach der Gleichung:

$$R\cdot NO_2 + 3Fe + 6CH_3\cdot COOH \longrightarrow R\cdot NH_2 + 3Fe(OOC\cdot CH_3)_2 + 2H_2O$$

erforderlichen Menge. Etwa 5—10 % der Theorie erweisen sich in der Regel als ausreichend, wobei naturgemäß ein Zerfall des Ferroacetats in $Fe(OH)_2$ und Essigsäure stattfindet, so daß der tatsächliche Verlauf der Reduktion wohl richtiger durch die Gleichung:

$$R\cdot NO_2 + H_2O + 3Fe \longrightarrow R\cdot NH_2 + 3FeO$$

zum Ausdruck gebracht wird, wobei die Essigsäure mehr die Rolle eines Katalysators spielt. Vielfach führt man die Reduktion von Nitrosulfonsäuren in der Technik auch in der Weise aus, daß man sofort nach beendigter Nitrierung die Schwefelsäurelösung der Nitrosulfonsäure mit Eisenfeilspänen versetzt und erst nach vollendeter Reduktion das Reaktionsgemisch, zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure und der Eisenverbindungen, der Behandlung mit überschüssigem Ätzkalk unterwirft.

Eine häufig angewendete Methode der Einführung einer Aminogruppe in einen aromatischen Komplex besteht in der **Reduktion von Azoverbindungen**. So wird z. B. Aminoazotoluol entsprechend dem Schema:

$$C_6H_4(CH_3)\text{—N=N—}C_6H_3(CH_3)\text{—}NH_2 + 2H_2 \longrightarrow C_6H_4(CH_3)\text{—}NH_2 + H_2N\text{—}C_6H_3(CH_3)\text{—}NH_2$$

in o-Toluidin und p-Toluylendiamin gespalten. Das Gemisch dieser beiden Basen wird zur Darstellung von Safranin verwendet.

Primäre Amine können auch durch Reduktion derjenigen Nitrosoderivate erhalten werden, deren NO-Gruppe mit einem Kohlenstoffatom des Kerns direkt verbunden ist:

$$ON\text{—}C_6H_4\text{—}N(CH_3)_2 + 2H_2 \longrightarrow H_2N\text{—}C_6H_4\text{—}N(CH_3)_2 + H_2O\,.$$

Nitrosodimethylanilin — Aminodimethylanilin

Phenolverbindungen der Naphtalinreihe lassen sich durch Einwirkung von Ammoniak unter Druck und bei höherer Temperatur in die entsprechenden Aminoverbindungen verwandeln:

$$C_{10}H_7\text{—}OH + NH_3 \longrightarrow C_{10}H_7\text{—}NH_2 + H_2O\,.$$

β-Naphtol — β-Naphtylamin

Diese Reaktion vollzieht sich wesentlich leichter und vollständiger in Gegenwart einer wäßrigen Lösung von Ammoniumsulfit (Näheres s. S. 61f.).

Unter den Diaminen der Benzolreihe finden für die Farbstoffherstellung namentlich m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, p-Phenylendiamin (als Monoacetylderivat) und die der Diphenylreihe angehörenden Diamine wie Benzidin, Tolidin, Dianisidin Anwendung, welch letztere durch Umlagerung gewisser Hydrazoverbindungen entstehen.

Das einfachste Glied dieser Reihe, das Benzidin oder p-Diaminodiphenyl,

$$H_2N—\langle\;\rangle—\langle\;\rangle—NH_2,$$

wird z. B. in der Weise bereitet, daß man Nitrobenzol durch alkalische Reduktion (Zn und NaOH) in Hydrazobenzol verwandelt und dieses in Salzsäure löst, wobei sich die merkwürdige Umlagerung desselben in Benzidin vollzieht:

$$C_6H_5 \cdot NH—HN \cdot C_6H_5 \longrightarrow H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 .$$

a) Primäre Amine der Benzolreihe.

Anilin (Mol.-Gew. 93)

$C_6H_5 \cdot NH_2$ oder [Benzolring mit NH_2] .

Darstellung. Durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisen und Salzsäure (s. S. 52f.).

Übungsbeispiel.

Angewandt: 100 g Nitrobenzol,
120 g Eisenpulver,
10 g konzentrierte Salzsäure.

In einen auf niedrigem Brenner mit Drahtnetz stehenden Wittschen 1 l-Kolben, welcher mit einem Walther-Kühler versehen ist, durch welchen hindurch ein Rührwerk bis nahe zum Boden geht, bringt man 150 ccm Wasser und 120 g Eisenpulver. Nachdem das Rührwerk in Gang gebracht worden ist, fügt man unter gelinder Erwärmung etwa 1 ccm Nitrobenzol und darauf 10 g konzentrierte Salzsäure hinzu. Die eintretende Reaktion wird durch allmähliches weiteres Zutropfenlassen des Nitrobenzols zweckmäßig so reguliert, daß sie bei etwa 90° verläuft. Sie ist beendet, wenn eine angesäuerte und erhitzte Probe keinen Geruch mehr nach Nitrobenzol zeigt. Der Kolbeninhalt wird nun ohne weiteres mit Dampf destilliert, bis das wäßrige Destillat sich nicht mehr milchig trübt. In einem

Scheidetrichter wird das schwerere Anilin von der leichteren wäßrigen Anilinlösung (enthaltend 3 % Anilin) getrennt.

Aus letzterer scheidet sich nach Sättigen mit Kochsalz noch etwas Anilin ab, welches mit der Hauptmenge vereinigt wird. Beim Destillieren dieses Rohanilins geht erst ein wäßriger Vorlauf über, welcher besonders aufgefangen wird, dann folgt das bei 182° siedende Anilin als farblose Flüssigkeit.

Eigenschaften. Farbloses Öl, Kp. 182°; D_{15} 1,026. 100 Teile Anilinwasser enthalten bei 15° 3 Teile Anilin. Anilin löst bei 15° 5 % Wasser; es vereinigt sich mit Salzsäure zu dem für die Anilinschwarzfärberei wichtigen „Anilinsalz", $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$.

o- und p-Toluidin (Mol.-Gew. 107)

$C_6H_4<^{CH_3}_{NH_2}$ oder [Benzolring (o) mit CH_3 und $-NH_2$] und [Benzolring (p) mit CH_3 oben und NH_2 unten].

Darstellung. Durch Reduktion von o- bzw. p-Nitrotoluol. Die Methode ist die gleiche wie bei der Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin. Bei der Reduktion von Rohnitrotoluol entsteht ein Gemisch von ungefähr 63 % Orthotoluidin, 35 % Paratoluidin und 2 % Metatoluidin. Dies wird entweder für die Fuchsinfabrikation als „Anilin für Rot" verwendet oder zunächst mehr oder weniger vollständig durch fraktionierte Absättigung mit Säuren (Oxalsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure) zerlegt.

Eigenschaften. o-Toluidin ist ein farbloses Öl, Kp. 197°, D_{15} 1,0037, mit Wasserdampf flüchtig. p-Toluidin bildet farblose Blättchen, Fp. 45°, Kp. 198°, mit Wasserdampf flüchtig. Die heiße wäßrige Lösung scheidet beim Erkalten das kristallinische Hydrat $C_7H_7 \cdot NH_2 \cdot H_2O$ ab.

m-Xylidin (Mol.-Gew. 121)

$C_6H_3 \lessgtr CH_3, CH_3, NH_2$ oder [Benzolring mit CH_3 oben, $-CH_3$ rechts und NH_2 unten].

Darstellung. Durch Reduktion von α-Nitro-m-xylol mit Eisen und Salzsäure. Das durch Nitrieren von Rohxylol und Reduzieren des Rohnitroxylols gewonnene Xylidin des Handels enthält etwa 50 % m-Xylidin (1,3,4), welches zum großen Teil durch Neutralisieren

des Öls mit Salzsäure oder Essigsäure, Abpressen der Salze und Zerlegen derselben abgetrennt werden kann. Für die Herstellung der Azoponceaux wird es in der Regel in Mischung mit den Isomeren verwendet.

Eigenschaften. Farbloses Öl, Kp. 212°, D_{15} 0,9184.

m-Phenylendiamin (Mol.-Gew. 108)

$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}$ oder [Benzolring mit NH_2 in 1- und 3-Stellung].

Darstellung. Durch Reduktion von m-Dinitrobenzol mit Eisen und Essigsäure.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 50 g m-Dinitrobenzol,
15 g Essigsäure von 15%,
150 g Eisenpulver.

In einen mit Rührer versehenen WITTschen ½ l-Kolben trägt man in die Mischung von 15 g Essigsäure von 15% und 145 ccm Wasser 150 g Eisenpulver und unter gutem Rühren innerhalb 2½ Stunden 50 g pulverisiertes m-Dinitrobenzol ein. Die Mischung erwärmt sich. Das gebildete m-Phenylendiamin scheidet sich zunächst teilweise als Öl aus und geht dann in Lösung. Durch entsprechendes Eintragen der Nitroverbindung ist die Reaktionstemperatur auf 50° zu halten, jedenfalls darf die Reaktion nicht unterbrochen werden. Schließlich stellt man den Kolben noch einige Zeit auf das siedende Wasserbad, verdünnt den Inhalt mit 300 ccm Wasser, versetzt mit so viel Ammoniak, daß alles Eisen ausgefällt ist, filtriert die heiße, farblose Flüssigkeit und konzentriert das Filtrat in einer Porzellanschale über freiem Feuer, bis das eingetauchte Thermometer 110° bis 115° zeigt. Die flüssige schwarze Masse füllt man nunmehr in einen Destillierkolben und destilliert sie im Kohlensäurestrom mit vorgelegtem Luftkühler. Nach dem Entfernen noch vorhandenen Wassers steigt das Thermometer schnell auf 275°. Innerhalb 275° und 282° ist fast alles destilliert. Als Rückstand bleibt eine geringe Menge teerigen Produktes. Durch wiederholte Destillation gewinnt man reines, bei 275—280° siedendes Phenylendiamin, welches manchmal länger flüssig bleibt, bei der Berührung mit einem Kristall der Base aber sofort erstarrt.

Eigenschaften. Farblose, kristallinische Masse, färbt sich an der Luft braun, Fp. 83°, Kp. 287°, leicht löslich in Wasser. Die

Lösung färbt sich auch in starker Verdünnung auf Zugabe von Natriumnitrit + HCl braun (empfindliche Reaktion zum Nachweis von HNO_2).

Dient zur Darstellung von Chrysoïdin.

m-Toluylendiamin (Mol.-Gew. 122)

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\\NH_2\end{cases} \quad \text{oder} \quad \text{Benzolring mit } CH_3 \text{ (1)}, NH_2 \text{ (2)}, NH_2 \text{ (4)}.$$

Darstellung. Durch Reduktion von m-Dinitrotoluol mit Eisen und Essigsäure oder Salzsäure.

Eigenschaften. Rhombische Prismen, Fp. 99°, Kp. 283—285°, schwer löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser.

Dient zur Darstellung von Chrysoïdin, Akridingelb und Benzoflavin.

p-Toluylendiamin (Mol.-Gew. 122)

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\\NH_2\end{cases} \quad \text{oder} \quad \text{Benzolring mit } NH_2 \text{ (1)}, CH_3 \text{ (2)}, NH_2 \text{ (4)}.$$

Darstellung. Durch Reduktion von Aminoazotoluol (aus o-Toluidin) mit Zinkstaub und Salzsäure (s. S. 53 und Safranin, S. 246).

Eigenschaften. Farblose Nadeln, Fp. 64°, Kp. 273°, leicht löslich in Wasser. Oxydiert sich in Lösung in Gegenwart von Anilin oder o-Toluidin zu einem blauen Indamin, welches in ein Safranin überführbar ist (s. S. 245).

Dient zur Darstellung von Safranin.

Benzidin (p-Diaminodiphenyl) (Mol.-Gew. 184)

$$\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2\\ |\\ C_6H_4\cdot NH_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 .$$

Darstellung. Durch Reduktion von Nitrobenzol in verdünnter alkoholisch-alkalischer Lösung mittels Zinkstaub entsteht Hydrazobenzol, welches durch verdünnte Salzsäure in Benzidinchlorhydrat übergeführt wird (s. S. 54).

Eigenschaften. Seidenglänzende Blättchen, Fp. 122°. Das Chlorhydrat ist in warmem Wasser leicht löslich; das auf Zugabe von

Schwefelsäure oder Glaubersalz zu dieser Lösung ausfallende Sulfat ist sehr schwer löslich.

Dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

p-Diaminodiphenylmethan (Mol.-Gew. 198)

$$H_2C\!\!<\!\!\begin{array}{l}C_6H_4\cdot NH_2\\ C_6H_4\cdot NH_2\end{array} \quad \text{oder} \quad H_2N\!-\!\langle\,\rangle\!-\!CH_2\!-\!\langle\,\rangle\!-\!NH_2\,.$$

Darstellung. Das durch Vereinigung von Formaldehyd mit Anilin entstehende ölige Anhydroformaldehydanilin:

$$C_6H_5\cdot NH_2 + OCH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot N = CH_2 + H_2O\,,$$

welches alsbald in die trimolekulare feste Form übergeht, verwandelt sich beim Erwärmen mit einer Mischung von salzsaurem Anilin und Anilin zunächst in p-Aminobenzylanilin:

$$C_6H_5\cdot N{=}CH_2 + C_6H_5\cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2\,,$$

welches sich mit einem weiteren Molekül Anilin zu p-Diaminodiphenylmethan umsetzt (oder unmittelbar umlagert):

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot NH_2 \longrightarrow$$
$$H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot NH_2\,.$$

Übungsbeispiel.

Angewandt: 150 g Anilin,
70 g salzsaures Anilin,
50 g Formaldehyd von 40 %.

In einem Mörser werden 50 g Anilin mit 50 g Formaldehyd von 40 % gemischt. Alsbald scheidet sich aus der klaren Lösung öliges Anhydroformaldehydanilin ab, welches nach einiger Zeit fest wird. Es wird zerrieben, auf dem Nutschfilter mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und zu einem Pulver zerrieben. In einem 1 l-Kolben wird die Mischung von 100 g Anilin, 70 g salzsaurem Anilin und 50 g Anhydroformaldehydanilin unter Rühren auf dem Wasserbade 12 Stunden hindurch erhitzt. Nach dieser Zeit ist eine dickflüssige Lösung entstanden. Sie wird nun mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht, und durch Einleiten von Wasserdampf wird das in Freiheit gesetzte Anilin vollständig übergetrieben. Das zurückbleibende Öl erstarrt nach dem Waschen mit Wasser zu einem halbfesten Produkt. Es wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumbicarbonatlösung fraktioniert gefällt. Zuerst fällt eine braune schmierige Substanz aus. Sobald farblose Öltröpfchen erscheinen, gießt man

die Flüssigkeit durch ein genetztes Faltenfilter und übersättigt das Filtrat mit Bicarbonat. Das ausgeschiedene Öl wird nach einigem Stehen, schneller auf Zugabe eines Kristalles Diaminodiphenylmethan fest. Das Produkt wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften. Blättchen, Fp. 85°, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. Geht durch Erhitzen mit Anilin oder o-Toluidin unter Zusatz von Oxydationsmitteln in Pararosanilin oder Rosanilin über (s. S. 178 und 181).

b) Primäre Amine der Naphtalinreihe.

1. Reduktion von Nitroverbindungen.

Überführung der beiden Nitronaphtalinsulfonsäuren 1,5 und 1,8 in die entsprechenden Naphtylaminsulfonsäuren.

Das Verhältnis, in dem die beiden Säuren 1,8 und 1,5 nach dem im Beispiel (s. unten) beschriebenen Verfahren entstehen, ist etwa 3 : 1. Eine ziemlich vollkommene Trennung der beiden isomeren Säuren wird ermöglicht durch die Schwerlöslichkeit des 1,8-naphtylaminsulfonsauren Na in überschüssiger verdünnter Natronlauge, in der das 1,5-naphtylaminsulfonsaure Na leicht löslich ist. Die beiden Säuren unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegenüber der Diazolösung aus p-Nitranilin sowohl durch ihre verschiedene Kupplungsenergie als auch durch das Aussehen der entstandenen Farbstoffe. Der aus der 1,8-Säure hervorgehende schwerlösliche p-Azofarbstoff (I)

I: NaO_3S, NH_2 (Naphtalinring), $N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

II: NH_2 (Naphtalinring) $-N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, NaO_3S

entsteht, wie dies der Regel entspricht, wesentlich leichter und ist im ausgeschiedenen Zustande durch sein leuchtendes blauviolettes Aussehen gekennzeichnet. Beim Ausgießen auf Filtrierpapier und dem Betupfen mit verdünnter Natronlauge in der Kälte hingegen schlägt er nach einem unansehnlichen Graubraun um, während die 1,5-Säure einen in saurer Lösung merklich langsamer entstehenden schwer löslichen o-Azofarbstoff (II) bildet, der dem entsprechenden Azofarbstoff aus der 1,4-Naphtylaminsulfonsäure gleicht. Sehr auffällig ist das unterschiedliche Verhalten der beiden Azofarbstoffe beim Kochen mit verdünnter Natronlauge. Zunächst bemerkt man schon beim Erwärmen des 1,8-Säurefarbstoffes mit Natronlauge, daß

die ursprüngliche blauviolette Färbung wiederkehrt. Beim einige Minuten langen Kochen aber geht dieselbe in grünblau über, ein Beweis dafür, daß die NH_2-Gruppe in 1-Stellung abgespalten und der entsprechende Naphtolsulfonsäurefarbstoff entstanden ist:

$$\begin{array}{c} NaO_3S \quad OH \\ \text{(Naphtalinring)} \\ N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{array}$$

Demgegenüber erweist sich der 1,5-naphtylaminsulfonsaure Farbstoff, als o-Verbindung, wesentlich beständiger. Erst längere Zeit hindurch fortgesetztes Kochen der alkalischen Lösung läßt eine Veränderung erkennen.

Als Hauptprodukt und in guter Ausbeute erhält man die 1,5-Säure übrigens aus α-Nitronaphtalin durch Sulfonierung mittels $ClSO_3H$ und darauffolgende Reduktion der Nitrosäure.

Übungsbeispiel. 1,8- und 1,5-Naphtylaminsulfonsäure.

Ausgangsmaterial. Naphtalin, konzentrierte Schwefelsäure von 66° Bé, konzentrierte Salpetersäure von 40 oder 45° Bé.

Hilfsstoffe. Kalkmilch, Essigsäure 10 %ig, Eisenfeilspäne, konzentrierte Salzsäure, Natronlauge 10 %ig, Natronlauge 3—5 %ig.

Darstellung. 100 g Naphtalin werden unter Rühren eingetragen in 300 g konzentrierte Schwefelsäure, wobei man dafür sorgt, daß die Temperatur 30° nicht wesentlich übersteigt. Nach vollendetem Eintragen hält man das Reaktionsgemisch bei 50°. Wenn alles Naphtalin in der Schwefelsäure gelöst ist und eine Probe der Sulfonierungsschmelze beim Eingießen in Wasser oder bei der Ätherprobe kein unverändertes Naphtalin mehr erkennen läßt, wird auf 10° abgekühlt und langsam innerhalb der Temperaturgrenzen 10—15° die berechnete Menge Salpetersäure (ca. 50 g HNO_3 100 %ig = ca. 83 g HNO_3 von 40° Bé = ca. 66 g HNO_3 von 45° Bé) eintropfen gelassen. Zum Schluß erwärmt man langsam auf 40—50°, kühlt auf 10° ab, läßt die Schmelze unter Rühren einlaufen in 1 l kaltes Wasser, neutralisiert die überschüssige Schwefelsäure mit Kalkbrei bis zur alkalischen Reaktion auf Phenolphtaleïnpapier, saugt den ausgeschiedenen Gips ab und wäscht den Saugkuchen mit heißem Wasser aus, bis die Waschwässer farblos sind, oder kocht ihn zum zweiten Male mit Wasser aus. Mutterlauge und Waschwasser werden vereinigt und bis auf das Volumen von etwa ½ l eingedampft. Nunmehr säuert man mit 20 g Essigsäure 100 %ig = 200 g Essigsäure

10 %ig an, fügt etwa 150 g Eisenfeilspäne hinzu und erhitzt unter Rühren im Rundkolben auf dem Wasserbade oder bis zum gelinden Sieden auf dem Drahtnetz so lange, bis eine Probe des Reaktionsproduktes deutlich erkennen läßt, daß keine Nitronaphtalinsulfonsäure mehr vorhanden ist, was in der Regel mehrere Stunden erfordert. Dann wird sodaalkalisch gemacht und vom Eisen und seinen Oxydulverbindungen heiß abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion auf Kongopapier angesäuert. Alsbald scheidet sich ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Naphtylaminsulfonsäure aus; man läßt erkalten und einige Stunden stehen, saugt die ausgeschiedenen Säuren ab und wäscht sie mit etwas kaltem Wasser aus. Den Saugkuchen behandelt man in der Kälte mit 400 ccm einer 10 %igen Natronlauge. Hierbei geht die 1,5-Säure in Lösung, während die 1,8-Säure ungelöst bleibt oder vielmehr sich in Form ihres in überschüssiger Natronlauge schwer löslichen Na-Salzes ausscheidet. Nach einigem Stehen wird abgesaugt und mit verdünnter 3—5 %iger Natronlauge ausgewaschen, worauf man aus dem Filtrat durch Zusatz überschüssiger konzentrierter Salzsäure die 1,5-Säure ausfällt.

2. Amidierung von Hydroxylverbindungen.

Diese Methode gelangt besonders häufig bei der Darstellung von Aminen der Naphtalinreihe zur Anwendung und zwar deshalb, weil durch direkte Nitrierung von Naphtalinderivaten in der Regel nur α-Nitroverbindungen entstehen, so daß für die Gewinnung von β-Naphtylaminderivaten fast ausschließlich der Weg über die Hydroxylverbindungen übrig bleibt. Die Kondensation der OH-Verbindungen mit NH_3 findet durchweg erst bei höheren Temperaturen (wesentlich über 100°) statt. Durch Kondensationsmittel läßt sich die Reaktion befördern. Als solche wurden in früherer Zeit bisweilen $ZnCl_2$ und $CaCl_2$ verwendet. Als ein ganz besonders wirksames Mittel aber hat sich ein Zusatz von Ammoniumsulfit, $(NH_4)_2SO_3$, erwiesen, dessen Wirksamkeit auf der Bildung eines Zwischenkörpers, eines aromatischen Schwefligsäureesters, $R \cdot O \cdot SO_2 \cdot NH_4$ (s. S. 47 ff.), beruht. Die Reaktion vollzieht sich nach dem folgenden Schema:

$$R \cdot OH + (NH_4)_2SO_3 \longrightarrow R \cdot O \cdot SO_2NH_4 + NH_3 + H_2O \quad \text{und}$$

$$R \cdot O \cdot SO_2NH_4 + 2NH_3 \longrightarrow R \cdot NH_2 + (NH_4)_2SO_3 .$$

Zieht man beide Gleichungen zusammen, so ergibt sich:

$$R \cdot OH + (NH_4)_2SO_3 + NH_3 \longrightarrow R \cdot NH_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O .$$

Scheinbar wirkt also das $(NH_4)_2SO_3$ nur durch seine Gegenwart nach Art eines Katalysators; tatsächlich aber tritt es fortgesetzt in die

erste Phase der Reaktion ein und wird durch die zweite Phase derselben wieder regeneriert. Im allgemeinen genügt die Anwendung von 1 Mol. $(NH_4)_2SO_3$ und etwa $1\,^1/_2$—2 Mol. NH_3 auf 1 Mol. R·OH, also die Anwendung eines Ammoniaküberschusses von $^1/_2$—1 Mol., damit gegen Ende der Operation die Konzentration der Ammoniaklösung nicht zu gering wird. Es würde dies eine Verzögerung der Amidierung oder die Verschlechterung der Ausbeute zur Folge haben. Die Reaktionstemperaturen liegen in der Regel 50—100° niedriger als ohne Anwendung von $(NH_4)_2SO_3$, und die Amidierung kann in einzelnen Fällen sogar schon auf dem Wasserbade im offenen Gefäße zu Ende geführt werden. Um Verluste an NH_3 zu vermeiden, empfiehlt es sich jedoch in einem geschlossenen Gefäße zu arbeiten. Ist die OH-Verbindung in Wasser löslich, so bietet die Durchführung des Prozesses keine besonderen Schwierigkeiten. Ist aber die OH-Verbindung in Wasser und auch in NH_3 unlöslich, wie z. B. β-Naphtol, so kann die Reaktion nur dann einen glatten Verlauf nehmen, wenn während derselben fortwährend gerührt wird, d. h. wenn Autoklaven mit Rührwerk zur Anwendung gelangen. Für Übungszwecke kann man sich, falls Rühr- oder Schüttelautoklaven nicht vorhanden sind, auch mit einfachen Autoklaven begnügen. In diesem Falle wird die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zwar durch die Unvollkommenheit der Amidierung, eventuell auch durch die Entstehung von Nebenprodukten etwas verwickelter. Denn es läßt sich z. B. die Entstehung von β,β-Dinaphtylamin aus β-Naphtol, bei der gerade den Verbindungen der β-Reihe zukommenden Neigung in Dinaphtylaminverbindungen, R·NH·R, überzugehen, auch bei Anwendung von Ammonsulfit nur dann vermeiden, wenn man bei niedrigen Temperaturen, etwa 120—130° oder noch tiefer, arbeitet, wobei dann aber die Reaktion schon merklich träger verläuft. Die Dinaphtylaminbildung ist aber selbst bei 150° geringer als bei dem früher üblichen Verfahren ohne Anwendung von Ammonsulfit, welches trotz wesentlich längerer Dauer eine Umsetzung des β-Naphtols von höchstens etwa 60 % zu bewirken vermochte. Der Verlauf der Amidierung läßt sich am allmählichen Verschwinden des in Natronlauge löslichen β-Naphtols leicht verfolgen.

Übungsbeispiel: β-Naphtylamin.

Ausgangsmaterial. β-Naphtol.

Hilfsstoffe. Ammonsulfitlösung mit ca. 40 % $(NH_4)_2SO_3$, Ammoniaklösung 20 % ig.

Darstellung. 100 g β-Naphtol werden mit 150 ccm einer wäßrigen Ammonsulfitlösung (mit ca. 40 % $(NH_4)_2SO_3$) und 100 ccm

einer wäßrigen Ammoniaklösung von ca. 20 % gemischt. Die Mischung wird nach gutem Durchrühren eingefüllt in einen Autoklaven von reichlich ½ l Fassungsvermögen. Die Bildung des *β*-Naphtylamins beginnt bereits langsam bei Temperaturen um 100°, doch empfiehlt es sich nicht, wesentlich über 150° hinauszugehen, um die Bildung erheblicher Mengen von *β*,*β*-Dinaphtylamin, —NH—, zu vermeiden. Nach beendigter Amidierung, deren Verlauf am allmählichen Verschwinden des in Natronlauge löslichen *β*-Naphtols zu verfolgen ist, wird das Reaktionsprodukt durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt. Behufs weiterer Reinigung wird das rohe *β*-Naphtylamin mit heißer verdünnter Natronlauge behandelt und dadurch von etwa noch vorhandenem *β*-Naphtol befreit, worauf man dasselbe in verdünnter Salzsäure löst, von geringen Mengen *β*-Dinaphtylamin abfiltriert (falls solches bei höheren Temperaturen entstanden sein sollte) und alsdann durch Sodalösung oder besser Natronlauge wieder ausfällt.

Eigenschaften. Fp. 112°, Kp. 294°; dient zur Darstellung von *β*-Naphtylaminsulfonsäuren und Azofarbstoffen.

B. Sekundäre Amine.

Symmetrisch substituierte aromatische sekundäre Basen entstehen unter Bildung von Salmiak, wenn man nach Girard, de Laire und Chapoteaut die primären Basen mit ihren salzsauren Salzen erhitzt:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot NCl \longrightarrow NH_4Cl + (C_6H_5)_2NH\,.$$

Gemischte sekundäre Basen, d. h. solche, welche ein Alphyl und ein Aryl enthalten, entstehen durch Einwirkung von Halogenalphylen auf primäre Monamine oder durch Erhitzen salzsaurer Monamine mit Alkoholen, in beiden Fällen neben (in größeren Mengen gebildeten) tertiären Basen:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_3Cl \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HCl\,.$$

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + CH_3 \cdot OH \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HCl + H_2O\,.$$

Die Naphtole setzen sich beim Erhitzen mit primären aromatischen Aminen (in Gegenwart eines Kondensationsmittels wie Salzsäure oder Chlorcalcium, eventuell auch Sulfit) in sekundäre Basen um:

$$C_{10}H_7 \cdot OH + C_6H_5 \cdot NH_2 \longrightarrow C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2O\,.$$

Mit salpetriger Säure bilden die sekundären Basen Nitrosamine, welche in alkoholisch-salzsaurer Lösung in p-Nitroso-Amine umgelagert werden:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>NH + HO \cdot NO \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N \cdot NO + H_2O\,.$$

Diphenylnitrosamin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N \cdot NO \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO\,.$$

p-Nitrosodiphenylamin

Die salzsauren Salze gemischt-sekundärer Basen gehen bei hoher Temperatur in die Salze kernsubstituierter primärer Amine über, wobei die Alphyle in o- oder p-Stellung zur Aminogruppe in den Kern treten:

$H_3C \cdot NH$—[Benzolring]—CH_3, CH_3
Methyl-o-xylidin

$H_3C \cdot NH$—[Benzolring], CH_3, CH_3
Methyl-p-xylidin

→ H_2N—[Benzolring]—CH_3, CH_3, CH_3 .
ψ-Cumidin

Diphenylamin (Mol.-Gew. 169)

$(C_6H_5)_2NH$ oder C_6H_5—NH—C_6H_5 .

Darstellung. Durch Erhitzen von Anilin und salzsaurem Anilin auf 220°.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 100 g Anilin,
34 g Salzsäure (D 1,17).

In einem kleinen stählernen, innen zweckmäßig emaillierten Autoklaven werden 100 g Anilin, mit 34 g konzentrierter Salzsäure gemischt, im Luftbade während 20 Stunden auf 220° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Autoklav, in welchem dann kein Überdruck herrscht, geöffnet und der Inhalt in eine Porzellanschale entleert, in welcher durch Zusatz konzentrierter Salzsäure das überschüssige Anilin und das gebildete Diphenylamin in die salzsauren Salze verwandelt werden. Fügt man nun eine genügende Menge kochendes Wasser hinzu, so gehen salzsaures Anilin und Salmiak in Lösung, während das salzsaure Diphenylamin dissoziiert und Diphenylaminbase ölig abgeschieden wird. Beim Erkalten wird das Diphenylamin fest. Es wird abgesaugt, mit Wasser zerrieben, ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Beim Destillieren aus einer Retorte ohne Kühler geht die Hauptmenge bei 290—297° über. Das erstarrte Destillat kann nach dem Pulvern direkt verwendet werden.

Eigenschaften. Monokline Blättchen, Fp. 54°, Kp. 310°. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure blau gefärbt.

Dient zur Darstellung gelber Azofarbstoffe (Diphenylaminorange, s. S. 134 f.).

o-Aminodiphenylamin (Mol.-Gew. 184)

$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ oder [Strukturformel: Benzolring mit NH_2 und NH, NH an zweiten Benzolring gebunden].

Darstellung. Durch Reduktion von o-Nitrodiphenylamin, Fp. 75°, welches durch Einwirkung von o-Chlornitrobenzol auf Anilin entsteht.

Eigenschaften. Nadeln aus heißem Wasser, Fp. 79—80°, kondensiert sich mit Phenanthrenchinon zu dem Azinfarbstoff Flavindulin.

2,4-Dinitro-4′-oxy-diphenylamin (Mol.-Gew. 275)

$(O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ oder [Strukturformel: Benzolring mit O_2N und NO_2, über NH an Benzolring mit OH gebunden].

Darstellung. Durch Umsetzung gleicher Moleküle 2,4-Dinitrochlorbenzol mit p-Aminophenol.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 40 g 2,4-Dinitrochlorbenzol,
29 g salzsaures p-Aminophenol,
30 g kristallisiertes Natriumacetat,
300 g Alkohol.

In einem mit Rückflußkühler verbundenen 1 l-Kolben werden 40 g 2,4-Dinitrochlorbenzol und 29 g salzsaures p-Aminophenol in 300 ccm Alkohol auf dem siedenden Wasserbade gelöst. Dann werden der Lösung 30 g kristallisiertes Natriumacetat hinzugefügt. Sie färbt sich tief orangerot und scheidet nach 1 stündigem Erhitzen beim Erkalten den größten Teil des gebildeten Dinitrooxydiphenylamins in roten Blättchen ab, welche abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen werden. Das Filtrat liefert beim Einengen noch eine weitere Menge Kristalle, welche zur Beseitigung des Chlornatriums mit Wasser gewaschen werden.

Eigenschaften. Rote, glänzende Blättchen, Fp. 190°, in Alkalien löslich.

Dient zur Darstellung von Immedialschwarz.

C. Tertiäre Amine.

Die tertiären gemischten aromatischen Amine entstehen beim Behandeln von primären oder sekundären Aminen mit Halogenalphylen oder beim Erhitzen der salzsauren oder schwefelsauren Salze dieser Amine mit Alkoholen unter Druck:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,CH_3Cl \longrightarrow C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl + HCl\,.$$

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 + CH_3Cl \longrightarrow C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl\,.$$

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + 2\,CH_3 \cdot OH \longrightarrow C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl + 2\,H_2O\,.$$

Mit salpetriger Säure liefern sie Nitrosoderivate, in welchen die Nitrosogruppe zum Nitrilstickstoff die Parastellung einnimmt:

$$(H_3C)_2N—\langle\;\rangle + HO \cdot NO \longrightarrow (CH_3)_2N—\langle\;\rangle—NO + H_2O\,.$$

Dimethylanilin (Mol.-Gew. 121)

$$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \quad \text{oder} \quad C_6H_5—N(CH_3)_2\,.$$

Darstellung. Durch Erhitzen von Anilin, salzsaurem Anilin und acetonfreiem Methylalkohol auf 250°.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 75 g Anilin,
25 g salzsaures Anilin,
75 g Methylalkohol.

In einem kleinen emaillierten Stahlautoklaven wird die Mischung von 75 g Anilin, 25 g salzsaurem Anilin und 75 g Methylalkohol 12 Stunden lang im Luftbade auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Autoklaveninhalt in einem Destillierkolben mit Natronlauge übersättigt und das obenaufschwimmende Öl mit Wasserdampf übergetrieben. Das vom Wasser getrennte ölige Destillat wird über geglühter Pottasche getrocknet und fraktioniert destilliert. Das zwischen 190° und 200° Übergehende wird gesondert aufgefangen und nochmals rektifiziert.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, Kp. 192°, $D_{15} = 0{,}96$; bildet schwierig kristallisierende Salze.

Dimethylanilin dient zur Darstellung von Dimethylanilin-m-sulfonsäure, m-Nitrodimethylanilin, p-Nitrosodimethylanilin, Tetramethyldiaminodiphenylmethan, Tetramethyldiaminobenzophenon, Azo- und Triphenylmethanfarbstoffen.

p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (Mol.-Gew. 186,5)

$ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$ oder [Strukturformel: Benzolring mit NO oben und $H—N(CH_3)_2$ mit Cl unten] bzw. [Strukturformel: chinoider Ring mit =NOH oben und =$N(CH_3)_2$ mit Cl unten].

NO

H—N(CH₃)₂ / Cl

Darstellung. Durch Vereinigung molekularer Mengen von Natriumnitrit und Dimethylanilin in wäßriger salzsaurer Lösung.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 100 g Dimethylanilin,
200 g Salzsäure (D 1,19),
60 g Natriumnitrit von 94%.

In die in einem Filterstutzen von 2 l Inhalt befindliche Mischung von 100 g Dimethylanilin, 200 g Salzsäure (D 1,19) und 500 g Eis läßt man unter fortgesetztem Rühren die Lösung von 60 g Natriumnitrit von 94% in 200 g Wasser aus einem Tropftrichter, dessen Mündung unter das Flüssigkeitsniveau taucht, langsam zutropfen. Die Lösung färbt sich orange und scheidet alsbald gelbe Nadeln in zunehmender Menge ab. Die Temperatur soll am Ende der Reaktion nicht mehr als +10° betragen. Die Kristalle werden auf einem Büchner-Trichter abgesaugt, mit dem Pistill festgestampft, erst mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Gelbe Nadeln, in Wasser löslich. Die konzentrierte Lösung scheidet auf Zugabe konzentrierter Sodalösung die freie Base in grünen Blättern vom Fp. 85° ab. Man erhält nach dem Ansäuern und Entfärben mit Zinkstaub (Reduktion) p-Aminodimethylanilin.

Nitrosodimethylanilin dient nach Reduktion zu p-Aminodimethylanilin zur Darstellung von α-Naphtolblau und von Methylenblau.

Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan (Mol.-Gew. 254)

$H_2C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ oder H_2C [Strukturformel: zwei Benzolringe, je mit —$N(CH_3)_2$].

Darstellung. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf die salzsaure Lösung von 2 Mol. Dimethylanilin.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 242 g Dimethylanilin,
254 g Salzsäure (D 1,19),
75 g Formaldehyd von 40%.

In einem 2 l-Kolben werden 242 g Dimethylanilin mit 254 g Salzsäure (D 1,19) gemischt und nach dem Abkühlen mit 75 g Formaldehyd gemischt. Die Mischung wird am Rückflußkühler 1 Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird mit Natronlauge schwach übersättigt und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf übergetrieben. Die zurückbleibende ölige Methanverbindung erstarrt bald kristallinisch. Sie wird aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert.

Eigenschaften. Farblose Blättchen, Fp. 91°.

Tetramethyldiaminodiphenylmethan dient zur Darstellung des entsprechenden Hydrols (MICHLER's Hydrol).

Chinaldin (Mol.-Gew. 143)

$C_{10}H_9N$ oder [Chinolinring mit N]—CH_3 .

Darstellung. Durch Erhitzen von Anilin mit überschüssiger Salzsäure und Paraldehyd. Hierbei geht der Acetaldehyd in Crotonaldehyd über:

$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO \longrightarrow CH_3 \cdot CH{=}CH{-}CHO + H_2O\ ,$$

welcher sich mit Anilin zu Crotonylenanilin vereinigt:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + OCH{-}CH = CH{-}CH_3 \longrightarrow$$
$$C_6H_5 \cdot N{=}CH{-}CH{=}CH \cdot CH_3 + H_2O\ .$$

Dieses Crotonylenanilin isomerisiert sich zu Methyldihydrochinolin, welches sich unter Verlust von Wasserstoff in Chinaldin (α-Methylchinolin) verwandelt:

[Benzolring]—N=CH—CH=CH·CH$_3$ ⟶ [Dihydrochinolin: CH, CH, CH·CH$_3$, NH] ⟶ [Chinolin: CH, CH, C·CH$_3$, N] + H_2

Übungsbeispiel.

Angewandt: 50 g Anilin,
75 g Paraldehyd,
100 g Salzsäure (D 1,19).

Im 2 l-Rundkolben werden 50 g Anilin, 100 g Salzsäure (D 1,19) und 75 g Paraldehyd während 5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gelinde erhitzt. Nach $^3/_4$ Stunden ist Anilin nicht mehr nachweisbar. Die dunkelgelbe Flüssigkeit wird mit Natronlauge übersättigt und das gebildete Chinaldin mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Destillat wird das Öl mit Äther aufgenommen, der Äther nach dem Trocknen über geglühter Pottasche abdestilliert und der Rückstand aus einem Destillierkolben fraktioniert. Die Rohbase siedet zwischen 210 und 256°. Durch fortgesetztes Fraktionieren erhält man das bei 238—245° siedende Chinaldin.

Eigenschaften. Farbloses Öl, Kp. 243°; liefert beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid Chinophtalon.

Chinaldin dient zur Darstellung von Chinophtalon und von Chinolingelb (s. S. 275).

7. Diazoverbindungen.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die mineralsauren Salze primärer aromatischer Basen entstehen die Salze von Diazoverbindungen, z. B.:

$$R \cdot NH_2 \cdot HCl + ONOH \longrightarrow R \cdot N_2 \cdot Cl + 2H_2O\,.$$

Dieselben sind durch folgende wichtige Reaktionen gekennzeichnet:

1. $R \cdot N_2 \cdot Cl + H_2O \longrightarrow R \cdot OH + HCl + N_2\,.$

2a. $R \cdot N_2Cl + C_2H_5 \cdot OH \longrightarrow R \cdot OC_2H_5 + HCl + N_2\,.$

2b. $R \cdot N_2 \cdot Cl + C_2H_5 \cdot OH \longrightarrow R \cdot H + CH_3 \cdot CHO + N_2 + HCl\,.$

3. $R \cdot N_2 \cdot J \longrightarrow R \cdot J + N_2.$

4. $R \cdot N_2 \cdot Cl \longrightarrow R \cdot Cl + N_2\,.$ }
5. $R \cdot N_2 \cdot Br \longrightarrow R \cdot Br + N_2\,.$ } In Gegenwart des entsprechenden Cuprosalzes.
6. $R \cdot N_2 \cdot CN \longrightarrow R \cdot CN + N_2\,.$ }

7. $R \cdot N_2 \cdot Cl + R' \cdot ONa \longrightarrow R \cdot N_2 \cdot R' \cdot OH + NaCl\,.$

8. $R \cdot N_2 \cdot Cl + R' \cdot NH_2 \cdot HCl \longrightarrow R \cdot N_2 \cdot R' \cdot NH_2 \cdot HCl + HCl\,.$

9. $R \cdot N_2 \cdot Cl + H_2N \cdot R' \longrightarrow R \cdot N_2 \cdot NH \cdot R' + HCl\,.$

10. $R \cdot N_2 \cdot Cl + 2H_2 \longrightarrow R \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl\,.$

In der Farbentechnik handelt es sich meist darum, Diazosalze in Lösung zu bereiten. Zu diesem Zwecke bedient man sich ganz allgemein des Natriumnitrits und der Salzsäure, welche man auf die mit Eis gekühlte wäßrige Lösung oder Suspension des salzsauren oder schwefelsauren Salzes der primären Base bei 0 bis + 5° einwirken läßt.

Die Reaktion verläuft z. B. nach den Gleichungen:

$$R\cdot NH_2 + 2HCl + NaNO_2 \longrightarrow R\cdot N_2\cdot Cl + NaCl + 2H_2O\,.$$

$$\begin{matrix} R-NH_2 \\ | \\ R-NH_2 \end{matrix} + 4HCl + 2NaNO_2 \longrightarrow \begin{matrix} R-N_2\cdot Cl \\ | \\ R-N_2\cdot Cl \end{matrix} + 2NaCl + 4H_2O\,.$$

Tatsächlich verwendet man einen Überschuß an Salzsäure, um die Bildung einer Diazoamino- oder Aminoazoverbindung zu vermeiden, gewöhnlich 2,5—3 Moleküle auf eine Aminogruppe, gelegentlich auch wohl 6 oder 7 Moleküle (beim p-Nitroanilin).

Die Diazotierung vollzieht man sehr einfach in der Weise, daß man die etwa 10%ige Natriumnitritlösung in die saure Lösung oder Suspension des Aminsalzes so lange einlaufen läßt, bis 5 Minuten nach der letzten Zugabe Jodkaliumstärkepapier sofort gebläut wird. Die Diazolösung muß klar und schaumfrei sein.

Bei der leichten Löslichkeit ihrer Chlorhydrate gehen Basen wie Anilin, Toluidin, Xylidin leicht in wäßrige Lösung. Feste Basen wie die Naphtylamine, Benzidin, Tolidin werden zweckmäßig mit 50^0 warmem Wasser verrührt und dann mit der für die Salzbildung berechneten Menge Salzsäure versetzt, worauf sie sich ebenfalls leicht lösen. Da das Einrühren weiterer Salzsäure zuweilen die Ausscheidung des Chlorhydrates zur Folge hat, so geschieht ersteres am besten, nachdem die Flüssigkeit durch Eis auf 0^0 abgekühlt worden ist, da dann das Salz in einer Form ausfällt, in welcher es von der salpetrigen Säure leicht angegriffen wird. Bekanntlich faßt man die Diazosalze heute als Diazoniumsalze auf. Dies bietet u. a. den Vorzug, daß man ihre Bildung aus den Salzen primärer aromatischer Amine durch salpetrige Säure leicht erklären kann, ohne genötigt zu sein, eine Wanderung des Säurerestes (im vorliegenden Falle des Cl) vom Aminostickstoff an den Salpetrigsäurestickstoff anzunehmen:

$$R\cdot\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}}\equiv H_3 + ONOH \longrightarrow R\cdot\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}}\equiv N + 2H_2O\,.$$

Die diesen Diazoniumsalzen entsprechenden Hydrate, $R\cdot\overset{\displaystyle N}{\overset{|||}{N}}\cdot OH$, sind sehr unbeständig, können jedoch in faßbare Metallsalze (R·N=N·O·Me, Syndiazotate) umgewandelt werden, welche sich weiterhin (teils bei gewöhnlicher Temperatur, teils beim Erhitzen) in Isodiazosalze (= Antidiazotate) umlagern und dann in alkalischer Lösung nicht oder nur schwierig mit Azokomponenten kuppeln.

Diese Isomerie wird bei Strukturidentität als durch Stereoisomerie bedingt erklärt:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot N \\ \| \\ KO-N \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} C_6H_5\cdot N \\ \| \\ N-OK \end{matrix}\,.$$

Syndiazobenzolkalium — Antidiazobenzolkalium

Technische Wichtigkeit hat vor allem das p-Nitroisodiazobenzolnatrium (Nitrosaminrot) erlangt.

p-Nitroantidiazobenzolnatrium (Mol.-Gew. 207)
(Nitrosaminrot)

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot ONa + H_2O$ oder $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot ONa + H_2O$.

Darstellung. Läßt man eine nicht zu verdünnte Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in überschüssige Natronlauge fließen, so scheidet die sich gelb färbende Lösung eine gelbe kristallisierende Substanz ab, deren Ausbeute fast quantitativ dem erwarteten p-Nitrodiazobenzolnatrium entspricht.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 14 g p-Nitroanilin,
16 ccm Salzsäure (D 1,19),
8 g Natriumnitrit von 94%.

Die durch vorsichtiges Erwärmen (s. Näheres S. 90) in einem ¹/₄ l-Kolben bereitete Lösung von salzsaurem p-Nitroanilin aus 14 g p-Nitroanilin, 16 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Wasser wird in die mit 8 ccm konzentrierter Salzsäure versetzte Mischung von 8 g Natriumnitrit von 94% und 700 g Eis eingerührt. Die so erhaltene klare Lösung von salzsaurem p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid filtriert man in 200 ccm einer vorher auf 50° erwärmten Natronlauge von 18% = 25° Bé. Unmittelbar nach dem Mischen beginnt die entstandene gelbe Lösung goldgelbe Blättchen abzuscheiden, deren Menge beim Erkalten zunimmt. Sie werden abgesaugt und mit Kochsalzlösung nachgewaschen.

Eigenschaften. Goldgelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen; verbrennen lebhaft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Die angesäuerte Lösung kuppelt mit Azokomponenten zu Azofarbstoffen. Mit β-Naphtol entsteht Paranitranilinrot.

8. Hydrazine.

Von den Hydrazinen, welche man als primäre, $R \cdot NH \cdot NH_2$, und sekundäre, $\frac{R}{R'}{>}N \cdot NH_2$, unterscheidet, finden in der Farbentechnik nur die ersteren, und zwar in Gestalt von Sulfonsäuren Anwendung.

Die primären Hydrazine entstehen durch Reduktion von Diazoverbindungen, und zwar entweder durch Behandlung der betreffenden Diazoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure:

$$R\cdot N_2\cdot Cl + 2SnCl_2 + 4HCl \longrightarrow R\cdot NH\cdot NH_2\cdot HCl + 2SnCl_4,$$

oder es wird die Diazoverbindung mit neutralem schwefligsaurem Salz in das Salz einer Diazosulfonsäure umgesetzt:

$$R\cdot N_2\cdot Cl + Na_2SO_3 \longrightarrow R\cdot N_2\cdot SO_3Na + NaCl,$$

welches mit Zinkstaub und Essigsäure zu hydrazinsulfonsaurem Salz reduziert wird:

$$R\cdot N_2\cdot SO_3Na + H_2 \longrightarrow R\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3Na,$$

das seinerseits beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure in das Hydrazin übergeht:

$$R\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3Na + HCl + H_2O \longrightarrow R\cdot NH\cdot NH_2\cdot HCl + NaHSO_4.$$

Die Umwandlung der Diazosulfonsäure in das hydrazinsulfonsaure Salz kann auch durch Alkalibisulfit geschehen:

$$R\cdot N_2SO_3Na + NaHSO_3 + H_2O \longrightarrow R\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3Na + NaHSO_4.$$

Von farbentechnischer Bedeutung ist die Kondensationsfähigkeit der Hydrazine mit Ketonverbindungen zu Hydrazonen bzw. Osazonen:

$$\begin{matrix} R\cdot NH\cdot NH_2 \\ R\cdot NH\cdot NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OC- \\ | \\ OC- \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R\cdot NH\cdot N{=}C- \\ | \\ R\cdot NH\cdot N{=}C- \end{matrix} + 2H_2O.$$

Phenylhydrazinsulfonsäure (Mol.-Gew. 188)

$$H_2N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \quad \text{oder} \quad \text{(Benzolring mit } NH{-}NH_2 \text{ und } SO_3H \text{ in para-Stellung)}$$

Darstellung. Durch Reduktion von Diazobenzolsulfonsäure aus Sulfanilsäure zur Hydrazindisulfonsäure und Überführung derselben mit konzentrierter Salzsäure in die Hydrazinsulfonsäure.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 23 g sulfanilsaures Natron,
7 g Natriumnitrit von 97,5 %,
17 g konzentrierte Schwefelsäure,
30 g neutrales Natriumsulfit,
50 ccm konzentrierte Salzsäure.

23 g sulfanilsaures Natrium und 7 g Natriumnitrit von 97,5 % werden in 120 ccm Wasser gelöst. Diese kalte Lösung wird in die

eiskalte Mischung von 17 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 g Wasser eingerührt. Die sich kristallinisch abscheidende Diazobenzolsulfonsäure wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Sie wird mit Wasser zu einem Teig angerieben und mit einer Lösung von Natriumbisulfit gemischt, welche durch Sättigen der Lösung von 30 g neutralem Natriumsulfit in 300 g Wasser mit Schwefeldioxyd bereitet worden ist. Die Diazoverbindung löst sich zunächst mit gelber Farbe auf, jedoch bald wird die Lösung fast farblos. Sie wird nunmehr mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation eingedampft. Die abgeschiedene Phenylhydrazinsulfonsäure wird abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften. Glänzende Nadeln, leicht löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Kondensiert sich mit Dioxyweinsäure zu Tartrazin (s. S. 164).

9. Alkohole.

Für die Farbentechnik hat, abgesehen von dem p-Nitrobenzylalkohol, welcher durch Oxydation den für die Fuchsinfabrikation nach dem Fischerschen Verfahren wichtigen p-Nitrobenzaldehyd liefert, nur das Michlersche Hydrol Bedeutung.

Tetramethyl-p-diaminobenzhydrol (Mol.-Gew. 270)

$HO \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ oder $\begin{matrix} HO \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 - N(CH_3)_2 \end{matrix}$.

Darstellung. Technisch durch Oxydation des Tetramethyldiaminodiphenylmethans in schwach saurer Lösung mit Mangansuperoxyd:

$$H_2C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 + O \longrightarrow HO \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 .$$

Am reinsten gewinnt man es durch Reduktion des Michlerschen Ketons mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung.

Übungsbeispiel I.

Angewandt: 26,8 g Michlersches Keton,
160 g 3 %iges Natriumamalgam,
1,5 l Alkohol von 95 %.

In einem 3 l-Rundkolben werden 26,8 g Michlersches Keton in 1,5 l Alkohol von 95 % auf dem Wasserbade zum Sieden gebracht

und allmählich mit 160 g 3 $^0/_0$ igem Natriumamalgam versetzt. Die Lösung muß stets in schwachem Sieden erhalten werden, damit die nach der Gleichung

$$OC[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 + H_2 \longrightarrow HO \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$$

verlaufende Reduktion in möglichst kurzer Zeit, 3—4 Stunden, vor sich geht. An der Beweglichkeit des Quecksilbers in der erkalteten Flüssigkeit erkennt man, daß alles Amalgam verbraucht ist. Die filtrierte Lösung wird nun in Wasser gegossen und das in kristallinischen Flocken abgeschiedene Hydrol abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Übungsbeispiel II.

Angewandt: 20 g Tetramethyldiaminodiphenylmethan,
Bleisuperoxydpaste,
26 g Natriumsulfat.

20 g reines Tetramethyldiaminodiphenylmethan werden durch soviel konzentrierte Salzsäure, als 5,7 g reinem Salzsäuregas (2 Mol.) entsprechen würde, und 40 g Wasser in Lösung gebracht, hierauf mit 1600 g Wasser verdünnt und mit 9,4 g 100 $^0/_0$ iger Essigsäure (2 Mol.) versetzt. Das Ganze wird in einem Filterstutzen unter 0^0 abgekühlt, und nun unter fortgesetztem Rühren die berechnete Menge Bleisuperoxyd, 18,8 g PbO_2 100 $^0/_0$ ig, mit Wasser aufgeschlämmt, in dünnem Strahle auf einmal eingetragen. Das Bleisuperoxyd wird am besten in Form einer Paste verwendet, deren Wert an wirksamem PbO_2 vorher durch Titration genau bestimmt ist. Nach Verlauf von 5 Minuten wird unter weiterem Rühren die nötige Menge schwefelsaures Natrium, 26 g in 125 g Wasser gelöst, zugesetzt, worauf man absitzen läßt. Alsdann wird schnell abfiltriert, das blauviolette Filtrat mit verdünnter Natronlauge unter kräftigem Schütteln gefällt, der Niederschlag sofort abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Es hinterbleibt eine blaugraue lockere Masse von Rohhydrol, welche aus Äther umkristallisiert wird.

Eigenschaften. Farblose Prismen, Fp. 95—96^0; leicht löslich in Äther; in Eisessig mit blauer Farbe löslich.

Tetramethyldiaminobenzhydrol dient zur Darstellung von Leukokristallviolett und von Leukoderivaten anderer Triphenylmethanfarbstoffe.

10. Aldehyde.

Abgesehen vom Formaldehyd, welcher für die Bereitung von Triphenylmethan- und Acridinfarbstoffen große Bedeutung erlangt

hat, sind es von aromatischen Aldehyden namentlich der Benzaldehyd,

$$C_6H_5 \cdot CHO,$$

und seine Nitroderivate, o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd,

$$C_6H_4{<}{}^{CHO}_{NO_2},$$

welche, die o-Verbindung für die Indigobereitung, die m-Verbindung für die Patentblaufarbstoffe, die p-Verbindung für die Parafuchsinfabrikation, in der Farbentechnik eine Rolle spielen.

Hier sei besonders berücksichtigt der

Benzaldehyd (Mol.-Gew. 106)

$C_6H_5 \cdot CHO$ oder [Benzolring mit CHO] .

Darstellung. Durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Kalkmilch im Digestor unter einem Drucke von 4—5 Atmosphären. Der gebildete Benzaldehyd wird mit Wasserdampf abgetrieben, während nebenher gebildete Benzoesäure als Kalksalz zurückbleibt.

Eigenschaften. Farblose, nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit, Kp. 180°. Vereinigt sich mit Natriumbisulfit zu einem durch Säuren spaltbaren Additionsprodukt.

Benzaldehyd dient zur Darstellung von Leukomalachitgrün.

II. Ketone.

Unter den Ketonen finden nur wenige in der Farbentechnik Anwendung. Es sind dies namentlich Tetramethyldiaminobenzophenon (Michlers Keton), Phenanthrenchinon, Anthrachinon und Derivate derselben. Ihre Reaktionsfähigkeit liegt zum Teil in der Beweglichkeit des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs begründet, welcher sie zu Kondensationen befähigt. Bei den Anthrachinonderivaten sind es vor allem die in das Anthrachinonmolekül eingeführten Gruppen, welche die Reaktionsfähigkeit derselben bedingen.

Tetramethyldiaminobenzophenon (Mol.-Gew. 268)

$OC[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ oder $OC<$ [zwei Benzolringe, je mit $-N(CH_3)_2$] .

Darstellung. Durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Dimethylanilin.

Dabei entsteht zunächst Dimethyl-p-aminobenzoylchlorid:

$$COCl_2 + C_6H_5{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow Cl\cdot OC{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 + HCl,$$

welches sich mit Dimethylanilin zu Tetramethyldiaminobenzophenon umsetzt:

$$(CH_3)_2N{-}C_6H_5 + Cl\cdot OC{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow$$
$$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CO{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 + HCl.$$

Übungsbeispiel.

Angewandt: 100 g Dimethylanilin,
50 g Chlorkohlenoxyd.

In 100 g frisch destilliertes, trocknes Dimethylanilin leitet man bei gewöhnlicher Temperatur so lange Chlorkohlenoxyd, bis die durch die Absorption desselben bedingte Gewichtszunahme 41 g beträgt. Es hat sich ein Kristallbrei aus Dimethylaminobenzoylchlorid gebildet. Der Autoklav wird nun geschlossen und im siedenden Wasserbade 5 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten leitet man durch das Reaktionsprodukt Wasserdampf so lange, bis das unveränderte Dimethylanilin übergetrieben ist, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, filtriert und übersättigt das Filtrat mit Natronlauge. Das ausgeschiedene Rohketon wird nach dem Absaugen nochmals in Salzsäure gelöst und mit Natronlauge in hellen Flocken ausgefällt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und Auswaschen der Kristalle mit kaltem Alkohol wird es rein erhalten.

Eigenschaften. Fast farblose Blättchen mit einem Stich ins Gelbe, Fp. 174°. Das Keton wird durch Reduktion in alkalischer Lösung in Tetramethyldiaminobenzhydrol verwandelt.

Tetramethyldiaminobenzophenon dient zur Darstellung von Auramin, Kristallviolett und von anderen Triphenylmethanfarbstoffen.

Phenanthrenchinon (Mol.-Gew. 208)

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}CO \\ \vert \qquad\ \ \vert \\ C_6H_4{-}CO \end{array} \quad \text{oder} \quad (C_6H_4)_2(CO)_2\,.$$

Darstellung. Durch Oxydation von Phenanthren mit Chromsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}CH \\ \vert \qquad\ \ \Vert \\ C_6H_4{-}CH \end{array} + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}CO \\ \vert \qquad\ \ \vert \\ C_6H_4{-}CO \end{array} + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O\,.$$

Übungsbeispiel.

Angewandt: 25 g Phenanthren,
150 g Kaliumbichromat,
250 g Schwefelsäure von 66° Bé.

In einer Porzellanschale von 2 l Inhalt, welche auf einem niedrigen Rundbrenner stehend erhitzt werden kann, löst man 75 g Kaliumbichromat in 350 ccm Wasser, fügt vorsichtig 250 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu und rührt in die heiße, nicht länger erhitzte Lösung portionsweise 25 g Rohphenanthren ein. Die heftige Reaktion bekundet sich durch das Schmelzen des Phenanthrens, Entweichen von Kohlendioxyd und Wasserdampf unter Schäumen und durch Grünfärbung der Flüssigkeit. Läßt die Reaktion an Heftigkeit nach, so erwärmt man gelinde und streut unter Rühren weitere 75 g fein gepulvertes Kaliumbichromat ein, um dann die Flüssigkeit noch lange Zeit im Kochen zu erhalten. Nach dem Erkalten versetzt man mit $^1/_2$ l Wasser, filtriert die rotgelbe krümelige Masse ab und wäscht sie mit Wasser aus. Um aus ihr das Phenanthrenchinon zu isolieren, digeriert man sie nach dem Zerreiben mit frisch bereiteter konzentrierter Natriumbisulfitlösung bei 50°. Das Phenanthrenchinon geht als Bisulfitverbindung in Lösung, während die Begleitprodukte (Anthrachinon, Carbazol) als violettschwarze, körnige Massen zurückbleiben. Aus der Bisulfitlösung fällt das Phenanthrenchinon auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und etwas Kaliumbichromat in feinen, gelben, wolligen Nadeln aus. Es wird abfiltriert, ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Orangegelbe Nadeln, Fp. 198°; leicht löslich in heißem Eisessig; löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe; kondensiert sich mit o-Aminodiphenylamin zu dem Azinfarbstoff Flavindulin.

Phenanthrenchinon dient zur Darstellung von Flavindulin.

Anthrachinon (Mol.-Gew. 208)

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_4 \quad \text{oder} \quad \text{[Strukturformel: zwei Benzolringe, verbunden über zwei CO-Gruppen]}.$$

Darstellung. Durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure wie bei Phenanthrenchinon. Vgl. Anthracenbestimmung S. 14.

Eigenschaften. Gelbe, sublimierende Nadeln; Fp. 285°. Geht bei der Sulfonierung in Mono- und Disulfonsäuren über, durch Nitrierung in Mono- und Dinitroanthrachinone.

Anthrachinon dient zur Darstellung von Anthrachinonsulfonsäuren und von 1,5-Dinitroanthrachinon.

1,5-Dinitroanthrachinon (Mol.-Gew. 298)

$$O_2N \cdot C_6H_3 < {CO \atop CO} > C_6H_3 \cdot NO_2 \quad \text{oder}$$

Darstellung. Durch Erhitzen von Anthrachinon in konzentriert-schwefelsaurer Lösung mit Nitriersäure bei 140—160°.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 30 g Anthrachinon,
300 g Schwefelsäuremonohydrat,
{ 68 g Salpetersäure (D 1,4),
{ 68 g Schwefelsäuremonohydrat.

In einem hohen Becherglase von $^1/_2$ l Inhalt, welches in einem Sandbade steht, löst man unter Rühren 30 g Anthrachinon in 300 g Schwefelsäuremonohydrat, wobei die Temperatur bis auf 140° steigen darf. Nach dem Abkühlen bis auf 50° läßt man unter fortgesetztem Rühren aus einem Tropftrichter die Mischung von 68 g Schwefelsäuremonohydrat und 68 g Salpetersäure (D 1,4) zutropfen. Dabei steigt die Reaktionswärme bis auf 150—160°. Nachdem etwa die Hälfte der Nitriersäure zugeflossen ist, erfolgt eine gelbflockige Ausscheidung von Dinitroanthrachinon, welche im Lauf der weiteren Nitrierung zunimmt. Man läßt die Reaktionsflüssigkeit sich auf 120° abkühlen und erhält sie 1 Stunde lang auf dieser Temperatur. Dann läßt man sie bis auf 40° abkühlen, gießt sie in das mehrfache Volumen Wasser, saugt den gelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser neutral und trocknet ihn. Zur Entfernung isomerer Dinitroanthrachinone kocht man ihn mit Alkohol mehrfach aus.

Eigenschaften. Gelbe Kristalle, unlöslich in Alkohol, sublimieren bei höherer Temperatur. Bei der Reduktion mit Zinnoxydulnatron entsteht rotes 1,5-Diaminoanthrachinon, in Zinnoxydulalkali mit blauer Farbe löslich. Dinitroanthrachinon liefert mit rauchender Schwefelsäure erhitzt Anthracenblau.

2-Aminoanthrachinon (Mol.-Gew. 223)

$$C_6H_4 < {CO \atop CO} > C_6H_3 \cdot NH_2 \quad \text{oder}$$

Darstellung. Durch Erhitzen von anthrachinon-2-sulfonsaurem Natrium mit konzentriertem Ammoniak auf 180°:

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3{-}SO_3Na + 2NH_3 \longrightarrow$$

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3{-}NH_2 + NH_4NaSO_3 .$$

Eigenschaften. Dunkelrote Nadeln, Fp. 302°, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol; löslich in heißer Salzsäure. Das grauweiße Nadeln bildende Chlorhydrat wird durch Wasser zerlegt. 2-Aminoanthrachinon liefert beim Schmelzen mit Ätzkali Indanthren.

12. Carbonsäuren.

Die für die Farbenchemie wichtigsten Carbonsäuren gehören der Benzolreihe an.

Die Einführung der Carboxylgruppe in den aromatischen Kern geschieht:

1. Durch Oxydation substituierender Alphylgruppen, die, wie im Naphtalin, auch in Form einer geschlossenen Kette vorhanden sein können. So geht Toluol durch die Einwirkung von Chromsäuregemisch oder Kaliumpermanganat in Benzoesäure über:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + 3O \longrightarrow C_6H_5 \cdot COOH + H_2O .$$

Technisch leichter durchführbar ist die Verseifung des im Methylrest durch Chlor substituierten Toluols, des Benzotrichlorids, mit Kalkmilch:

$$C_6H_5 \cdot CCl_3 + 2H_2O \longrightarrow C_6H_5 \cdot COOH + 3HCl .$$

Naphtalin liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure und etwas Quecksilbersulfat Phtalsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\right. + 9O \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right. + 2CO_2 + H_2O .$$

2. Durch Verseifen der Nitrile. So gewinnt man aus dem im Steinkohlenteer enthaltenen Benzonitril durch Kochen mit Kalkmilch Benzoesäure:

$$C_6H_5 \cdot CN + 2H_2O \longrightarrow C_6H_5 \cdot COOH + NH_3 .$$

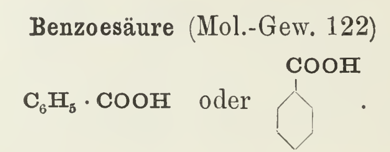
3. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Alkalisalze der Phenole. In diesem Falle entstehen aromatische Oxycarbonsäuren. So liefert Kohlendioxyd mit trocknem Phenolnatrium zunächst phenyl-

kohlensaures Natrium, welches beim Erhitzen auf 130° in salicylsaures Natrium übergeht:

$$C_6H_5 \cdot ONa + CO_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot COONa \longrightarrow C_6H_4{<}^{OH}_{COONa}.$$

Kaliumphenolat bildet mit Kohlendioxyd bei 170° p-oxybenzoesaures Kalium.

Benzoesäure (Mol.-Gew. 122)



Darstellung. Das bei der Bereitung von Benzylchlorid beim Fraktionieren des Rohproduktes als am höchsten siedende Fraktion abfallende Gemisch von Benzalchlorid und Benzotrichlorid wird mit Kalkmilch unter 4—5 Atmosphären Druck erhitzt. Nach dem Abtreiben des Benzaldehyds mit Wasserdampf wird das Calciumbenzoat mit Salzsäure zerlegt. Die gefällte Benzoesäure wird abfiltriert, getrocknet und sublimiert.

Eigenschaften. Weiße Nadeln oder Blättchen. Fp. 120°, Kp. 250°, in kochendem Wasser löslich.

Benzoesäure dient als Hilfsstoff bei der Darstellung von Anilinblau.

Anthranilsäure.

o-Aminobenzoesäure (Mol.-Gew. 137)

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{COOH} \quad \text{oder} \quad C_6H_4{-}NH_2\,/\,{-}COOH.$$

Darstellung, s. Indigo, S. 289.

Eigenschaften. Nadeln, Fp. 145°.

o-Aminobenzoesäure dient zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure.

Phenylglycin-o-carbonsäure (Mol.-Gew. 181)

$$C_6H_4{<}^{NH \cdot CH_2 \cdot COOH}_{COOH} \quad \text{oder} \quad C_6H_4{-}NH \cdot CH_2 \cdot COOH\,/\,{-}COOH.$$

Darstellung, s. Indigo, S. 289 f.

Eigenschaften. Sandiges Pulver, Fp. 207° unter Zersetzung; löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

Phenylglycincarbonsäure dient zur Darstellung von Indigo.

Phtalsäure (Mol.-Gew. 166)

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{matrix}-COOH\\-COOH\end{matrix}\,.$$

Darstellung, s. Indigo, S. 288.

Eigenschaften. Rhombische Tafeln, Fp. 213°; zerfällt bei dieser Temperatur in Wasser und Phtalsäureanhydrid, welches lange Nadeln mit dem Fp. 128° und dem Kp. 284° bildet.

Phtalsäure dient in Form ihres Anhydrids zur Darstellung von Xanthenfarbstoffen.

Salicylsäure (Mol.-Gew. 138)

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{matrix}-OH\\-COOH\end{matrix}\,.$$

Darstellung. Durch Absorption von Kohlendioxyd durch trocknes Phenolnatrium und Erhitzen des gebildeten phenylkohlensauren Natriums auf 130°.

Übungsbeispiel.

Angewandt: 50 g Phenol,
21 g Ätznatron,
Kohlendioxyd.

In einer Porzellanschale, die mit einem bleiernen Reifen auf einem Wasserbade ruht und auf deren Rand eine einfach tubulierte Glasglocke mit einem durchfeuchteten Pappring dicht aufgesetzt werden kann, werden 21 g reines Ätznatron in 35 ccm Wasser gelöst. Durch den Tubus ist mittels eines kurzen Kautschukschlauchstückes ein Glasrohr mit seitlichem Ansatz befestigt, der zur Wasserstrahlpumpe führt, während die andere Öffnung einen Kautschukstopfen mit Thermometer aufnimmt. Die Ätznatronlösung wird allmählich mit 50 g kristallisiertem Phenol versetzt und die Lösung des Phenolnatriums im Vakuum eingedampft. Die trockne Masse wird in einer warmen Reibschale pulverisiert, in einen kleinen, zylindrischen, stählernen Autoklaven gefüllt, der, nach Aufsetzen eines Kautschukstopfens mit rechtwinklig gebogenem Rohr, welches mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht, im Ölbade während 2 Stunden auf 120° erhitzt wird. Dann ersetzt man den Kautschukstopfen durch den Verschlußkopf des Autoklaven, welcher mittels eines Messingrohres mit einer Kohlensäurebombe dicht verbunden wird. Durch Öffnen der Ventile des Autoklaven und der Kohlensäurebombe füllt man den Autoklaven mit Kohlendioxyd und schließt dann beide Ventile. Nun

hebt man die Verbindung der beiden Apparate auf und erhitzt den Autoklaven während 3 Stunden auf 130° im Luftbade. Nach dem Erkalten öffnet man das Ventil des Autoklaven, um das überschüssige Kohlendioxyd herauszulassen, nimmt den Verschlußkopf ab, schüttet den pulverigen Inhalt in ein Becherglas, spült mit Wasser nach und fällt die Salicylsäure mit konzentrierter Salzsäure aus. Nach dem Abkühlen in Eiswasser filtriert man die rohe Salicylsäure ab, wäscht mit etwas Wasser aus und trocknet sie auf Ton. Zur Reinigung löst man sie in der Hitze in möglichst wenig Natriumbicarbonat, stellt mit Salzsäure neutral, versetzt die Lösung behufs Entfärbung mit etwas Zinnchlorür, kocht und säuert mit konzentrierter Salzsäure an. Man erhält weiße Nadeln, welche nach dem Abkühlen in Eiswasser abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet werden.

Eigenschaften. Nadeln, Fp. 159°; in heißem Wasser ziemlich leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Salicylsäure dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Gallussäure (Mol.-Gew. 170)

$C_6H_2(OH)_3COOH$ oder

```
          COOH
           |
          / \
   HO—   |   |   —OH .
          \ /
           |
          OH
```

Darstellung. Durch Ausziehen gepulverter Galläpfel mit kaltem Wasser und längeres Stehen des Filtrats an einem mäßig warmen Ort. Unter einer Schimmeldecke bildet sich am Boden des Gefäßes ein kristallinischer Niederschlag von Gallussäure aus der hydrolysierten Gerbsäure. Derselbe wird aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften. Nadeln oder Säulen, mit 1 Mol. Kristallwasser. Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt oberhalb 220° unter Zersetzung; leicht löslich in heißem Wasser. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid gebläut.

Gallussäure dient zur Darstellung von Anthracenbraun (Anthragallol).

Dioxyweinsaures Natrium (Mol.-Gew. 262)

$C_4H_4O_8Na_2 + 2H_2O$ oder $\begin{matrix}(HO)_2C \cdot COONa \\ | \\ (HO)_2C \cdot COONa\end{matrix} + 2H_2O.$

Darstellung. Beim Nitrieren von Weinsäure entsteht der „Nitro-

weinsäure“ genannte Salpetersäureester, welcher durch Wasser in Dioxyweinsäure verwandelt wird:

$$\begin{matrix} HOOC{-}C{<}^{H}_{OH} \\ | \\ HOOC{-}C{<}^{H}_{OH} \end{matrix} + 2\,HNO_3 \longrightarrow \begin{matrix} HOOC{-}C{<}^{H}_{O\cdot NO_2} \\ | \\ HOOC{-}C{<}^{H}_{O\cdot NO_2} \end{matrix} + 2\,H_2O \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} HOOC{-}C{<}^{OH}_{OH} \\ | \\ HOOC{-}C{<}^{OH}_{OH} \end{matrix} + 2\,HNO_2\,.$$

Gepulverte Weinsäure wird in $4^1/_2$ Teile rauchende Salpetersäure eingetragen und der Lösung das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure zugefügt. Der entstandene Kristallbrei wird auf einem Asbestfilter abgenutscht und auf Ton getrocknet. Die rohe Nitroweinsäure wird in wenig kaltem Wasser gelöst, die noch vorhandene Mineralsäure zum größten Teil mit fester Soda abgestumpft, so daß Methylviolettpapier nicht mehr verändert wird, und eine gesättigte Lösung von Natriumacetat im Überschuß hinzugefügt. Nach 24 Stunden hat sich dioxyweinsaures Natrium als Pulver abgeschieden.

Eigenschaften. In Wasser schwer lösliches Kristallpulver. Die durch Säuren in Freiheit gesetzte Dioxyweinsäure ist in Wasser leicht löslich. Dient zur Darstellung von Tartrazin.

13. Titrationen von Zwischenprodukten der Benzol- und Naphtalinreihe.

Unter den Zwischenprodukten für die Darstellung organischer Farbstoffe nehmen die Abkömmlinge der Benzol- und Naphtalinreihe eine sehr wichtige Stellung ein. Dies gilt insbesondere auch von solchen Verbindungen der aromatischen Reihe, die infolge des Vorhandenseins auxochromer Gruppen durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind (R·OH, $R\cdot NH_2$, R·NH·Alphyl, R·NH·Aryl usw.). Die Darstellungsweise einerseits und die Eigenschaften dieser Körper andererseits bringen es mit sich, daß die Technik in sehr vielen Fällen darauf verzichten muß und auch darauf verzichten kann, sie im Zustand absoluter Reinheit, d. h. in Form eines etwa $100^0/_0$igen Produktes, weiter zu verarbeiten. In manchen Fällen sieht sie sich genötigt, mit Lösungen zu operieren, wie sie sich bei der Darstellung unmittelbar ergeben; in anderen Fällen mit wasserhaltigen Pasten oder Preßkuchen, und wiederum in anderen Fällen erweist es sich als zweckmäßig, mit Produkten sich zu begnügen, deren Gehalt an anorganischen Salzen, NaCl oder

Na_2SO_4, nach dem Trocknen sehr beträchtlich sein, ja bis zu 30% und mehr ansteigen kann. Nur eine beschränkte Anzahl von Substanzen werden in nahezu 100%igem Zustande weiter verarbeitet, wie z. B. Anilin, Toluidin, m-Toluylendiamin, Benzidin, Tolidin, die beiden Naphtylamine und Naphtole, Phenol, Resorcin usw. Sobald aber eine bestimmte Gruppe von Zwischenprodukten in Betracht kommt, nämlich die Sulfonsäuren, die gerade bei der Farbstofferzeugung eine wichtige Rolle spielen, würde die Reindarstellung, d. h. die Beseitigung des Wassers und der anorganischen Salze, vielfach nur mit großen Verlusten verknüpft sein, ohne daß dadurch ein wesentlicher Vorteil erreicht würde. Die anorganischen Salze z. B., die der Farbenchemiker kaum noch als „Verunreinigungen“ seiner Zwischenprodukte empfindet, die schließlich aber allein in Betracht kommen, nachdem die organischen Nebenprodukte entfernt sind, üben in der Regel keinerlei nachteiligen Einfluß auf die Farbstoffdarstellung aus. Übrigens gelangen auch von den Sulfonsäuren einzelne und zwar solche, die entweder als freie Säuren oder als (eventuell kristallwasserhaltige) Salze in Wasser nicht gar zu leicht löslich (bzw. aus Wasser leicht aussalzbar) sind, in einem Zustande hoher Reinheit zur Verwendung, wie z. B. sulfanilsaures Na (I), Naphthionat (II), Schäffer-Salz (III), allenfalls auch die Aminonaphtolsulfonsäuren γ (IV), M (V), J (VI) und S (VII); während z. B. R-Salz (VIII), die Aminonaphtoldisulfonsäure H (IX), ferner G-Salz (X) und die Chromotropsäure (XI) als etwa 70—80%ige Produkte sich gewinnen lassen.

I. $NH_2 - C_6H_4 - SO_3Na$

II. $NH_2 - C_{10}H_6 - SO_3Na$

III. $NaO_3S - C_{10}H_6 - OH$

IV. $HO_3S - C_{10}H_5(HO) - NH_2$

V. $HO_3S - C_{10}H_5(NH_2) - HO$

VI. $HO_3S - C_{10}H_5(OH) - NH_2$

VII. $HO - C_{10}H_5(NH_2) - SO_3H$

VIII. $HO_3S - C_{10}H_5(OH) - SO_3H$

IX. $HO_3S - C_{10}H_4(HO)(NH_2) - SO_3H$

X. $HO_3S - C_{10}H_5(HO_3S) - OH$

XI. $HO_3S - C_{10}H_4(HO)(OH) - SO_3H$

XII. $OH - C_{10}H_6 - SO_3H$

Schließlich bringt es bei der 1,4-Naphtolsulfonsäure (XII) z. B. die Art der Darstellung aus der 1,4-Naphtylaminsulfonsäure mit sich, daß man sie in Form einer etwa 10%igen Lösung unmittelbar,

d. h. ohne vorherige Abscheidung (die bei reiner Säure zwar sehr wohl möglich, aber ohne Nutzen wäre) auf Farbstoff verarbeitet.

Die angeführten Tatsachen lassen die große Bedeutung erkennen, die allen Methoden der quantitativen Bestimmung jener eben erwähnten Zwischenprodukte zukommt, nicht nur mit Rücksicht auf die zutreffende Bewertung oder behufs Vermeidung eines unnötigen Überschusses an der einen oder anderen Farbstoffkomponente; sondern in vielen Fällen handelt es sich außerdem auch um die Vermeidung direkter Fehler, wie z. B. bei der Darstellung solcher Monoazofarbstoffe, bei denen die Azokomponente imstande ist, mit 2 Molekülen einer Diazoverbindung sich zu einem Disazofarbstoff zu vereinigen, wie bei der Synthese des Chrysoïdins das m-Phenylendiamin, das bei einem Überschuß von Diazobenzol den Disazofarbstoff

$$\begin{matrix} H_2N \\ C_6H_5 \cdot N_2 \end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix} NH_2 \\ N_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

bildet. Auch bei der Darstellung von primären Disazofarbstoffen aus zwei verschiedenen Diazokomponenten, wie z. B. bei Naphtolblauschwarz

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N_2 \\ NaO_3S \end{matrix} > \overset{HO}{\overset{|}{C}}_{10}\overset{NH_2}{\overset{|}{H}}_2 < \begin{matrix} N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ SO_3Na \end{matrix} ,$$

kommt es ganz besonders genau auf die Einhaltung des molekularen Verhältnisses der Komponenten an (s. Näheres in dem Kapitel über Azofarbstoffe).

Von den Methoden, die für eine maßanalytische Bestimmung von Zwischenprodukten aus der Benzol- und Naphtalinreihe in Betracht kommen, sollen hier nur zwei, die sich in besonderem Grade als brauchbar erwiesen haben, näher erläutert werden, nämlich

1. die Bestimmung von primären Aminen mittels Nitrit und
2. die Bestimmung von Amino- und Hydroxylverbindungen mittels Diazolösungen.

Zu 1. Bestimmung der aromatischen Amine mittels Nitrit. Diese Methode beruht auf der bekannten Tatsache, daß primäre aromatische Amine sich durch HNO_2 quantitativ in Diazoverbindungen überführen lassen:

$$\begin{matrix} R \cdot NH_2 \\ ClH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ HO \end{matrix} \gg N \longrightarrow 2H_2O + \begin{matrix} R \cdot N \equiv N \\ | \\ Cl \end{matrix} .$$

Als Indikator für die Tüpfelprobe dient JK-Stärkepapier, welches durch Spuren von freier HNO_2 blau gefärbt wird, indem die HNO_2 infolge ihres Oxydationsvermögens das J aus JK frei macht, welches mit Stärke die bekannte „Jodstärke“ bildet. Da die Diazoniumverbindungen mit JK in der Regel keine Färbung erzeugen, so läßt

sich, infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion, selbst ein sehr geringer Überschuß von HNO_2 leicht erkennen, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die Einwirkung der HNO_2 auf das Amin zu ihrer Vollendung *einer gewissen Zeit bedarf*, die je nach dem angewandten Amin ziemlich verschieden sein kann. So z. B. diazotieren sich α-Naphtylamin und Paranitranilin verhältnismäßig leicht; Sulfanilsäure und besonders die schwer löslichen Naphtylaminsulfonsäuren, wie die Naphthionsäure, etwas langsamer. Die Diazotierungsmethode ist anwendbar auf primäre Monamine und auf solche primäre Diamine, die sich regelrecht diazotieren lassen, wie z. B. Benzidin und Tolidin, nicht aber auf solche Diamine, die, selbst in sauer Lösung, unter der Einwirkung von Nitrit leicht zur Farbstoffbildung neigen, wie die m-Diamine, bei denen die primär entstehenden Diazoverbindungen auf das noch unveränderte Diamin einwirken. Das m-Phenylendiamin beispielsweise geht bei der Diazotierung durch Kupplung der Diazoverbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N_2\cdot Cl\\ \diagdown N_2\cdot Cl\end{matrix} \quad \text{oder} \quad Cl\cdot N_2-C_6H_4-N_2\cdot Cl$$

mit 2 Molekülen unveränderten m-Diamins in den Farbstoff Bismarckbraun,

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N_2-C_6H_3(NH_2)-NH_2\\ \diagdown N_2-C_6H_3(NH_2)-NH_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad H_2N-C_6H_3(NH_2)-N_2-C_6H_4-N_2-C_6H_3(NH_2)-NH_2,$$

über. Auch auf o-Diamine und selbst auf gewisse p-Diamine ist die Nitritmethode nicht anwendbar, und zwar deshalb nicht, weil dieselben nicht glatt, d. h. nicht in einem *konstanten molekularen Verhältnis*, mit HNO_2 reagieren, sondern teilweise den Oxydationswirkungen der salpetrigen Säure unterliegen. Den Diaminen analog verhalten sich gewisse Aminooxyverbindungen, die gleichfalls nicht in allen Fällen in einem einfachen molekularen Verhältnis mit Nitrit reagieren, sondern je nach ihrer Konstitution durch salpetrige Säure anderweitig verändert werden, wie z. B. viele o-Aminonaphtolsulfonsäuren, die, falls man nicht ganz bestimmte Bedingungen einhält, nicht in o-Oxydiazoverbindungen übergeführt werden können. In solchen Fällen verläuft also die Einwirkung der HNO_2 nicht genügend glatt, um aus dem Verbrauch an salpetriger Säure auf die Menge des vorhanden gewesenen Aminophenols oder -naphtols zurückschließen zu können.

Die Hauptgesichtspunkte bei der Ausführung der Methode sind also:

α) Vermeidung einer Farbstoffbildung, die übrigens auch bei gewissen leicht kuppelnden primären Monaminen, z. B. bei *α*-Naphtylamin, nicht ausgeschlossen ist, falls man die Titration bei nicht ausreichender Acidität der Lösung ausführt. In diesem Falle nämlich entsteht, gemäß den Gleichungen:

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7\cdot \underset{ClH}{NH_2} + \underset{HO}{\overset{O}{}}\!\!>\!N \longrightarrow 2\,H_2O + \alpha\text{-}C_{10}H_7\cdot N_2\cdot Cl \quad \text{und}$$

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7\cdot N_2\cdot Cl + H\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2(\alpha) \longrightarrow HCl + \alpha\text{-}C_{10}H_7\cdot N_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2(\alpha)\,,$$

schwerlösliches Aminoazonaphtalin.

β) Vermeidung von Verlusten an HNO_2 durch sorgfältige Kühlung der Titrationsflüssigkeit.

Im übrigen gestaltet sich die Methode höchst einfach. Zum Einstellen der Nitritlösung bedient man sich entweder des Permanganats oder der Sulfanilsäure; letztere läßt sich leicht als wasserhaltiges Na-Salz, $H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_3Na + 2\,H_2O$, in reiner Form gewinnen.

Bei der Permanganatmethode ist man auf die Reinheit der als Ursubstanz dienenden kristallisierten Oxalsäure,

$$\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix} + 2\,H_2O\,,$$

angewiesen. Über die letztere Methode sei kurz folgendes bemerkt:

Die Bestimmung des $KMnO_4$ mittels Oxalsäure beruht auf der in starker Schwefelsäurelösung sich vollkommen glatt vollziehenden Reaktion:

$$2\,KMnO_4 + 5\,(COOH)_2 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O\,.$$

Es sind also zur Oxydation von 5 Molekülen $(CO_2H)_2 + 2\,H_2O$ ($= 5\cdot 126 = 630$ g) 2 Moleküle $KMnO_4$ ($= 2\cdot 157{,}5 = 315$ g) erforderlich. Man verwendet das $KMnO_4$ in Stärke einer etwa $^{n\cdot}/_{10}$-Lösung (enthaltend etwa 3,15 g im Liter). Von der Oxalsäure löst man 1,26 g = $^1/_{100}$ Molekül in 100 ccm (= $^1/_{10}$ Molekül im Liter), was im vorliegenden Falle eine $^{n\cdot}/_5$-Lösung bedeutet. Dann verbrauchen 10 ccm der Oxalsäurelösung, die mit 200 ccm warmem Wasser und 100 ccm Schwefelsäure (25 $^0/_0$ig) versetzt werden, etwa 20 ccm der $KMnO_4$-Lösung. Angenommen, es werden tatsächlich verbraucht x ccm $KMnO_4$-Lösung, so gestaltet sich die Rechnung folgendermaßen: x ccm $KMnO_4$-Lösung = 10 ccm der $^{n\cdot}/_5$-Oxalsäurelösung = 2 ccm n.-Oxalsäurelösung, oder $^x/_2$ ccm $KMnO_4$-Lösung = 1 ccm n.-Oxalsäurelösung. Daraus ergibt sich unmittelbar, daß die $KMnO_4$-Lösung $^2/_x$-normal ist; wäre also $x = 21{,}5$, so wäre die $KMnO_4$-Lösung $\frac{\text{normal}}{10{,}75}$.

HNO_2 wird durch $KMnO_4$ quantitativ in HNO_3 übergeführt nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 5\,HNO_2 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 5\,HNO_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O\,.$$

Von dieser Tatsache läßt sich für die Bestimmung des technischen $NaNO_2$ in der Weise Gebrauch machen, daß man die Lösung desselben in stark angesäuerte $KMnO_4$-Lösung einlaufen läßt. Die Umkehrung der Operation derart, daß man, analog wie bei der Bestimmung des $KMnO_4$ mittels Oxalsäure, die $KMnO_4$-Lösung zu der angesäuerten Nitritlösung zulaufen ließe, geht deshalb nicht an, weil die HNO_2 zu leichtflüchtig und zersetzlich ist. Sie muß also sofort im Augenblick ihres Freiwerdens oxydiert werden. Ist die $KMnO_4$-Lösung etwa $^{n.}/_{11}$ (s. o.) und die Nitritlösung annähernd $^{n.}/_{10}$ (s. u.), so verbrauchen 25 ccm der ersteren etwa 20 bis 25 ccm der letzteren.

Der Bestimmung des Nitrits mittels Sulfanilsäure (d. h. sulfanilsaures Na + reichlich HCl) liegt der folgende Vorgang zugrunde:

$$NaO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + NaNO_2 + HCl \longrightarrow \underbrace{O_2S \cdot C_6H_4 - N{\equiv}N}_{O} + NaCl + 2\,H_2O\,,$$

wobei, wie man sieht, die p-ständige Sulfogruppe mit der Diazoniumgruppe ein inneres Salz bildet. 1 Molekül sulfanilsaures Na = 231 g bedarf zur Diazotierung 69 g $NaNO_2$ (100 %ig). Da die freie Sulfanilsäure ziemlich schwer in Wasser löslich ist, so empfiehlt es sich, mit nicht zu konzentrierten Lösungen zu arbeiten. Man löst 2,31 g = $^1/_{100}$ Molekül reines sulfanilsaures Na in 100 ccm Wasser, andererseits etwa $2{,}5 \times 0{,}69 = 1{,}725$ g = $^1/_{40}$ Molekül technisches $NaNO_2$ in $^1/_4$ l Wasser; dann ist die Sulfanilsäurelösung genau $^{n.}/_{10}$, die Nitritlösung annähernd $^{n.}/_5$, und es verbrauchen also 20 ccm der ersteren etwa 20 bis 25 ccm der letzteren.

Die Gehaltsermittelung bei aromatischen Aminoverbindungen mittels Nitrit gestaltet sich natürlich vollkommen analog der eben besprochenen Bestimmung des Nitrits mittels Sulfanilsäure.

Zu 2. **Bestimmung der aromatischen Zwischenkörper mittels Diazolösungen.** Diese Methode beruht auf der Tatsache, daß unter geeigneten Bedingungen die Diazoverbindungen befähigt sind, mit den sogenannten kupplungs- oder kombinationsfähigen Azokomponenten in genau molekularem Verhältnis unter Bildung von Azofarbstoffen zu reagieren, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + H\text{—}C_{10}H_5(OH)(SO_3Na) \longrightarrow C_6H_5 \cdot N_2\text{—}C_{10}H_5(OH)(SO_3Na) + HCl\,.$$

(Nähere Einzelheiten über die Azofarbstoffbildung s. im Kapitel über Azofarbstoffe.)

Was die eine Klasse der Azofarbstoffkomponenten, die Diazo- oder Diazonium-Verbindungen, anlangt, so weiß man, daß viele derselben außerordentlich unbeständig sind, indem sie unter N_2-Entwicklung sich zersetzen, etwa nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5 \cdot OH + N_2 + HCl \text{ (vgl. S. 69).}$$

Es sind daher für den vorliegenden Zweck der quantitativen Bestimmung naturgemäß nur solche Diazoverbindungen brauchbar, die auch bei Zimmertemperatur genügende Beständigkeit besitzen, so daß sie während der Analyse ihren Titer nicht verändern. Man hat in früheren Jahren zu Gehaltsbestimmungen vielfach nicht die geeigneten Diazoverbindungen angewandt, wie z. B. die ziemlich unbeständigen Diazoverbindungen aus Toluidin oder Xylidin. Wesentlich brauchbarer ist schon die Diazoverbindung aus Aminoacetanilid ($CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$). Doch verdient ihr gegenüber die Diazoverbindung aus p-Nitranilin, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, den Vorzug, nicht nur wegen ihrer noch größeren Haltbarkeit, sondern auch wegen der durch die p-ständige Nitrogruppe ganz erheblich gesteigerten Reaktionsfähigkeit gegenüber Azokomponenten. Man stellt sich das Diazoniumchlorid:

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\substack{| \\ Cl}}{N} \equiv N$$

entweder aus dem p-Nitranilin selbst oder noch zweckmäßiger aus der (in der Technik mit dem wohl nicht ganz zutreffenden Namen „Nitrosaminrot“ belegten) Paste des Isodiazotats, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot O \cdot Na + H_2O$, dar. Außer dem „Nitrosaminrot“ (Bad.) hat die Farbentechnik noch einige andere haltbare Formen der für die Erzeugung von „Eisfarben“ wichtigen Diazoverbindung des p-Nitranilins ausfindig gemacht, wie z. B. das Azophorrot (M), das Nitrazol (Cassella), Azogenrot (Kalle), Benzonitrol (By). Dieses Na-Salz ist in gesättigter Kochsalzlösung fast unlöslich (vgl. S. 71) und läßt sich daher durch Auswaschen mit einer solchen völlig von dem in der Regel in ihm noch vorhandenen Nitrit befreien. Dieses würde nämlich in solchen Fällen störend wirken, in denen die Kombination zum Farbstoff in (mineral- oder essig-) saurer Lösung erfolgt. Unter solchen Bedingungen würde salpetrige Säure frei werden, die auf primäre Amine unter Bildung von Diazoverbindungen und auf Phenole, Naphtole usw. unter Bildung von Nitrosoverbindungen einwirkt. Der Fehler, der sich notwendigerweise aus solchen Nebenreaktionen ergibt, liegt auf der Hand. Es muß also in allen Fällen, in denen bei saurer Reaktion ein glatter

Verlauf der Azofarbstoffbildung stattfinden soll — und das gilt natürlich nicht nur für den besonderen Fall der Gehaltsermittlung —, ein Überschuß von HNO_2 sorgfältig vermieden werden, was gerade bei Verwendung der Nitrosaminpaste in der oben angegebenen Weise leicht möglich ist. Die Umwandlung des Isodiazotats in das Diazoniumchlorid erfolgt leicht auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure nach der Gleichung:

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot O \cdot Na + 2\,HCl \longrightarrow$$
$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{N}}{\equiv}N + NaCl + H_2O\,.$$

Die Nitrosaminpaste ist in der Regel 25 %ig, d. h. sie enthält in 100 g etwa 25 g der Verbindung $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot Na + H_2O$ vom Molekulargewicht 207. Um z. B. 1 l einer $^{n}/_{10}$-Diazolösung herzustellen, verfährt man folgendermaßen: $\frac{4 \times 207}{10} = 82{,}8$ g Paste werden mit ca. 200 ccm Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, den man (in einem Guß) mit 30—40 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Es findet eine geringfügige Erwärmung statt, die aber, solange die Temperatur nicht über 20° steigt, ohne Bedeutung ist. Die Umlagerung des Isodiazotats tritt sofort ein. Die angesäuerte, anfangs dickliche Paste wird bald dünner, und nach kurzer Zeit ist vollkommene Lösung der Diazoverbindung eingetreten, während voluminöse bräunliche Zersetzungsprodukte, deren Menge tatsächlich jedoch sehr gering ist, ungelöst bleiben. Nach etwa $^1/_4$ Stunde wird durch ein Faltenfilter in einen Meßkolben von einem Liter filtriert und dieser bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

Will man sich die Diazolösung unmittelbar aus dem p-Nitranilin selbst herstellen, so empfiehlt sich mit Rücksicht auf die schwach basischen Eigenschaften des Amins das folgende Verfahren, das von dem in der Technik üblichen ein wenig abweicht, dafür aber, selbst bei mangelnder Übung, eine etwas größere Gewähr guten Gelingens bietet:

13,8 g p-Nitranilin werden mit 16 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen (Erhitzen auf höhere Temperaturen bewirkt eine Zersetzung des Chlorhydrats) gelöst. Gleichzeitig stellt man sich eine Mischung aus 300 g Eis, 200 ccm Wasser, 8 ccm konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Nitritlösung, enthaltend 6,9 g $NaNO_2$ 100 %ig, her. Nachdem diese Mischung sorgfältig durchgerührt ist, so daß eine vollständige Umsetzung zwischen Nitrit und Salzsäure stattgefunden hat, läßt man die noch warme Lösung des Chlorhydrats möglichst schnell in die kalte Mischung einlaufen, wobei fleißig umgerührt wird; Eisstücke müssen

bis zum Schluß der Operation in der Reaktionsmischung vorhanden sein. Es tritt nach kurzer Zeit eine fast völlige Lösung ein; nur in geringer Menge findet eine Ausscheidung unlöslicher Flocken statt, von denen man nach Verlauf von etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde abfiltriert, worauf die Auffüllung auf das gewünschte Volumen erfolgt. Die Diazolösung ist vor Licht möglichst zu schützen. Über die Einstellung s. u.

Die andere Klasse der Azofarbstoffkomponenten, die kupplungsfähigen Azokomponenten, lassen sich, je nach den vorhandenen auxochromen Gruppen, einteilen in Aminoverbindungen, Oxyverbindungen, Aminooxyverbindungen usw. Nicht kupplungsfähig sind — wenigstens nicht unter den üblichen Bedingungen — solche Zwischenprodukte, die weder eine Amino- noch eine Hydroxylgruppe besitzen, oder solche, in denen ein Wasserstoffatom der Amino- oder Hydroxylgruppe durch einen Säurerest ersetzt ist, wie z. B. im Acetanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, oder Phenylbenzoat, $C_6H_5 \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_5$. Nicht kupplungsfähig sind auch die Phenoläther, z. B. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$; während im Gegensatz dazu die alphylierten, arylierten und aralphylierten Amine, z. B.

$$C_5H_5 \cdot N(CH_3)_2 \quad \text{oder} \quad C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_5 \quad \text{oder} \quad C_{10}H_6{<}^{NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}_{SO_3H}$$

in manchen Fällen sogar noch leichter mit Diazoverbindungen reagieren als die ihnen entsprechenden primären Amine. Die Reaktionsbedingungen, unter denen sich bei den verschiedenen Gruppen die Farbstoffbildung vollzieht, sind außerordentlich mannigfach. Besonders auffällig ist der bekannte Umstand, daß Mineralsäuren, selbst in verhältnismäßig sehr geringen Konzentrationen, einen stark hemmenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Sogar bei Essigsäure von mäßigen Konzentrationen (1—2 $^0/_0$) vermag man noch sehr deutlich die Säurewirkung zu erkennen, und zwar macht dieselbe sich vor allem bei Hydroxylverbindungen bemerkbar. Zwischenprodukte mit zwei auxochromen Gruppen weisen in der Regel ein erhöhtes Kupplungsvermögen auf, besitzen vielfach aber weiterhin die sehr bemerkenswerte Eigenschaft, mit 2 Molekülen Diazoverbindung Disazofarbstoffe zu bilden, ein Umstand, der zu besonderer Vorsicht bei der Gehaltsbestimmung zwingt. Ähnliches gilt auch von einzelnen Monooxyverbindungen, die Disazofarbstoffe zu bilden vermögen, wie Phenol, α-Naphtol, gewisse α-Naphtolsulfonsäuren usw. Als Beispiel sei hier die Aminonaphtoldisulfonsäure H von der Konstitution

$$\begin{array}{c} HO \quad NH_2 \\ | \quad\;\; | \\ HO_3S{-}C_{10}H_4{-}SO_3H \end{array}$$

angeführt, die, dem Vorstehenden gemäß, mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid nicht nur einen Monoazofarbstoff von der Konstitution

$$\mathrm{NaO_3S}\!-\!\overset{\mathrm{HO}\ \ \mathrm{NH_2}}{\mathrm{C_{10}H_3}}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}\\ \mathrm{SO_3Na}\end{matrix},$$

sondern auch einen Disazofarbstoff von der Konstitution

$$\begin{matrix}\mathrm{O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2}\\ \mathrm{NaO_3S}\end{matrix}\!>\!\overset{\mathrm{HO}\ \ \mathrm{NH_2}}{\mathrm{C_{10}H_2}}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}\\ \mathrm{SO_3Na}\end{matrix},$$

zu liefern vermag. Es ist offenbar, daß die quantitativen Bestimmungen mit starken Fehlern behaftet sein werden, wenn man aus den durch Titration gefundenen Werten den Gehalt an H-Säure berechnet, unter der Voraussetzung, daß lediglich Monoazofarbstoff entstanden sei, während tatsächlich auch Disazofarbstoff sich gebildet hat. Im angenommenen Falle würde man einen viel zu hohen Wert für den Gehalt an H-Säure finden. Da die Disazofarbstoffbildung wohl nur ganz ausnahmsweise bis zu dem Grade quantitativ verläuft, daß sie zu analytischen Zwecken benutzt werden könnte, so empfiehlt es sich im allgemeinen, die Reaktionsbedingungen derartig zu gestalten, daß ausschließlich und allein nur der Monoazofarbstoff entstehen kann. Solche Bedingungen, die in allen bisherigen Fällen sich als wirksam erwiesen haben, sind 1. das Arbeiten in möglichst saurer Lösung und 2. das Aussalzen des Monoazofarbstoffes unmittelbar nach seiner Entstehung, um ihn der Einwirkung der Diazoverbindung nach Möglichkeit zu entziehen. Im übrigen lassen sich bei der Azofarbstoffbildung noch folgende Abstufungen der Reaktionsbedingungen unterscheiden: 1. schwach mineralsauer, 2. schwach essigsauer, 3. schwach essigsauer + wenig Na-Acetat (was einer annähernd neutralen Reaktion entspricht, da Na-Acetat für sich allein bekanntlich schwach alkalisch auf Lackmus reagiert), 4. die neutrale Reaktion des Na-Bicarbonats, die auch bei Zugabe von Mineralsäuren ihre Konstanz bewahrt — das Vorhandensein genügender Mengen Bicarbonat vorausgesetzt, 5. schwach essigsaurer + viel Acetat (= schwach alkalisch), 6. sodaalkalisch und ammoniakalisch, 7. ätzalkalisch.

Mehr oder minder stark (mineral- oder essig-) sauer arbeitet man, wie oben erwähnt, wenn die Gefahr der Disazofarbstoffbildung vorliegt; schwach sauer soll die Reaktion bei den gewöhnlichen Aminen sein. Kuppeln dieselben etwas schwerer, oder handelt es sich um normale Monooxyverbindungen, so fügt man je nach Bedarf Na-Acetat hinzu oder kuppelt in Bicarbonatlösung. Ausgeschlossen ist, wie unten noch näher dargelegt werden soll, bei der Titration

mittels p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid die Gegenwart von Soda oder Ätzalkali, da diese Reagenzien, insbesondere das Ätzalkali, eine sofortige Umlagerung der Diazoniumverbindung in das isomere, nicht kombinationsfähige Isodiazotat zur Folge haben:

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle Cl}{N} \equiv N + 2\,NaOH \longrightarrow O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot O \cdot Na + NaCl + H_2O.$$

Sodalösung findet daher bei der technischen Farbstoffdarstellung nur dann Anwendung, wenn weniger reaktionsfähige und daher auch nicht so leicht isomerisierbare Diazoniumverbindungen mit Hydroxylverbindungen (Naphtolsulfonsäuren, Aminonaphtolsulfonsäuren usw.) gekuppelt werden sollen. Analoges gilt für die ätzalkalische Reaktion, deren man sich nur dann bedient, wenn die Alkalität der Soda zur Farbstoffbildung nicht ausreicht, z. B. bei Kombinationen mit Salicylsäure oder bei der Darstellung von Disazofarbstoffen aus Derivaten des peri-Dioxy-Naphtalins.

Als Ursubstanz, die zur Einstellung der Diazolösung sehr wohl geeignet ist, benutzt man in der Technik β-Naphtol, das in vollkommen reiner Form leicht zu haben ist. Zur Kontrolle führt man eine Bestimmung des Schmelzpunktes aus, der bei 122° liegen muß. Handelt es sich um weniger genaue Bestimmungen, so kann man auch andere bequemer zu titrierende Zwischenprodukte von bekanntem Gehalt, z. B. 2,6-Naphtolmonosulfonsäure oder R-Salz (2,3,6-Naphtoldisulfonsäure) der Titration zugrunde legen. Doch ist zu beobachten, daß derartige salzhaltige Substanzen nicht die nämliche Gewähr der gleichmäßigen und (mit Rücksicht auf den veränderlichen Wassergehalt der umgebenden Atmosphäre) konstanten Beschaffenheit bieten wie schmelzpunktreines β-Naphtol, und daß sie außerdem auch im Laufe der Zeit mehr oder minder weitgehenden bleibenden Veränderungen unterliegen können.

Da β-Naphtol im Wasser sehr schwer löslich ist, so muß bei der Ausführung dieser Titration ausnahmsweise in starker Verdünnung gearbeitet werden, was im allgemeinen zu vermeiden ist; denn je verdünnter die Lösung ist, um so schwieriger läßt sich ein Überschuß der einen (Diazo-) oder anderen (Azo-) Komponente erkennen. Man kann sich aber in Anbetracht der Unlöslichkeit des aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und β-Naphtol entstehenden Farbstoffes:

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle Cl}{N} \equiv N + H\text{—}C_{10}H_6\text{—}OH \longrightarrow O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N\text{—}C_{10}H_6\text{—}OH + HCl,$$

leicht dadurch helfen, daß man gegen Ende der Titration, wenn

die Tüpfelprobe keinen genügend sicheren Aufschluß mehr gibt, einige Kubikzentimeter der Titrationsflüssigkeit abfiltriert, das Filtrat in 2 Teile teilt und den einen Teil mit Diazolösung, den anderen mit neutraler oder schwach essigsaurer R-Salzlösung (1 Tropfen!) versetzt. Die in der einen oder anderen Hälfte auftretenden Färbungen geben über den Stand der Titration unzweifelhafte Auskunft. Dieselbe ist beendet, wenn beide Teile des Filtrats bei der eben beschriebenen Probe farblos bleiben. Der durch die Entnahme von einigen Kubikzentimetern der Titrationsflüssigkeit entstehende Fehler ist so geringfügig — wovon man sich durch eine einfache Rechnung leicht überzeugen kann —, daß er innerhalb der zulässigen Grenzen bleibt. Übrigens kann er durch die Kontrollanalyse auf ein Minimum reduziert werden.

Angenommen, es handele sich um die Einstellung einer etwa $^{n\cdot}/_{10}$-Diazolösung aus p-Nitranilin. Man löst genau $^{1}/_{100}$ Molekül reines β-Naphtol = 1,44 g mittels der erforderlichen Menge Natronlauge und Wasser und füllt auf 100 ccm auf. Man hat dann eine genaue $^{n\cdot}/_{10}$-β-Naphtollösung, von der man für jede Titration 20 oder 25 ccm entnimmt, je nachdem ob die Diazolösung schwächer oder stärker als $^{n\cdot}/_{10}$ ist.

Es sei an dieser Stelle mit besonderem Nachdruck auf eine Fehlerquelle aufmerksam gemacht, die zu stark abweichenden Resultaten führen kann. Die Diazolösung aus p-Nitranilin ist nämlich, wie bereits oben erwähnt, außerordentlich reaktionsfähig gegenüber Alkalien und selbst gegenüber den Alkalicarbonaten, durch welche sie eine Umwandlung in das Isodiazotat erfährt. Diese Umwandlung erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur so außerordentlich rasch, daß selbst die Reaktionsgeschwindigkeit der Azofarbstoffbildung nicht ausreicht, um die Überführung eines großen Teiles der Diazoverbindung in das kupplungsunfähige Isodiazotat zu verhindern. Man kann diese wohl zu beachtende Tatsache leicht quantitativ in der Weise verfolgen, daß man die gleiche Menge R-Salz das eine Mal in Na-Acetat-, das andere Mal in Soda-Lösung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelt. Man wird finden, daß im letzteren Falle, namentlich aber bei Gegenwart von Natronlauge, wesentlich größere Mengen der Diazolösung erforderlich sind, und daß in der Titrationsflüssigkeit neben dem roten R-Salzfarbstoff sich reichliche Mengen des Isodiazotats nachweisen lassen. Aus dem Angeführten ergibt sich die Notwendigkeit, bei allen Titrationen, bei denen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid benutzt wird, sorgfältig soda- oder ätzalkalische Reaktion zu vermeiden. Ist daher zur Bereitung der zu untersuchenden Lösungen die Anwendung von

Alkali (oder Soda) erforderlich, so muß vor Beginn der Titration durch Zusatz von Essig- oder Mineralsäure das überschüssige Alkali fortgenommen werden. Das ist besonders auch zu beachten bei solchen Titrationen, die in Gegenwart von Bicarbonat ausgeführt werden sollen. Denn da aus Ätzalkali und Bicarbonat nur Soda erzeugt wird, so kann selbst durch noch so große Mengen Bicarbonat neutrale Reaktion nicht herbeigeführt und mithin die Gefahr einer Isomerisierung nicht ausgeschlossen werden.

Die 20 oder 25 ccm der alkalischen $^{n \cdot}/_{10}$-β-Naphtollösung werden demgemäß in einem starkwandigen Becherglas mit ca. $^3/_4$ l Wasser von etwa 20^0 verdünnt und alsdann mit Essig- oder Salzsäure ganz schwach angesäuert. Nun fügt man etwa 10 g Na-Acetat oder Bicarbonat hinzu und läßt von der Diazolösung solange hinzufließen, bis die Tüpfelprobe undeutlich wird, worauf man die Titration in der bereits angedeuteten Weise mit Hilfe von Filtrationsproben zu Ende führt.

Die quantitative Bestimmung der gewöhnlichen Naphtylaminmono- und -disulfonsäuren, die man, wie bereits erwähnt, unter Zusatz von Acetat ausführt (welches die freie Mineralsäure der Diazolösung binden soll), bietet keine Schwierigkeiten, ebensowenig die Titration der Naphtolmono- und -disulfonsäuren, bei denen entweder Acetat oder Bicarbonat als Neutralisationsmittel Verwendung finden kann. Gewisse Schwierigkeiten verursacht die 2,6,8-Naphtoldisulfonsäure (G-Säure), die einerseits einen sehr schwer aussalzbaren Azofarbstoff mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bildet, andererseits sogar dieser so energischen Diazokomponente gegenüber ziemlich langsam kuppelt. Diese Erscheinung ist bekanntlich auf die in 8-Stellung befindliche Sulfogruppe zurückzuführen, die den Eintritt der Azogruppe in die 1-Stellung erschwert, derart, daß die 2,8-Naphtylaminmono- und die 2,6,8-Naphtylamindisulfonsäure überhaupt keinen normalen Azofarbstoff mehr zu bilden vermögen. Diese Säuren sind daher, ebenso wie die 1,2,4-Naphtylamindisulfonsäure oder die 1,2,4,7-Naphtylamintrisulfonsäure, die gleichfalls (infolge der besetzten 2- und 4-Stellung) kupplungsunfähig sind, zweckmäßig mittels Nitrits auf ihren Gehalt zu prüfen. Bei den technisch wichtigen Aminonaphtolsulfonsäuren, z. B. 1,8,4, läßt sich die Bildung von Disazofarbstoffen nach dem oben Gesagten zwar dann mit Sicherheit vermeiden, falls man bei mineralsaurer Reaktion titriert. Die 2,8,6-Aminonaphtolsulfonsäure (γ) kuppelt jedoch unter diesen Umständen ziemlich langsam und ist, selbst wenn man die Lösung ein wenig erwärmt, zudem so schwer löslich, daß es sich empfiehlt, sie ebenso wie die 1,8,3,6-Aminonaphtol-

disulfonsäure (H) in essigsaurer Lösung zu titrieren. Das Verhältnis zwischen Acetat und freier Essigsäure ist derart zu bemessen, daß einerseits eine Ausscheidung der freien Aminonaphtolsulfonsäuren nicht stattfindet; andererseits aber die Kupplung nicht zu sehr erschwert und doch die Disazofarbstoffbildung verhindert wird (Näheres s. u.). Bei der H-Säure darf man, entsprechend ihrer größeren Neigung zur Disazofarbstoffbildung und ihrer größeren Löslichkeit in Wasser, das Verhältnis von Essigsäure zu Acetat etwas mehr zugunsten der Essigsäure verschieben.

Bezüglich der Ausführung der Titrationen und ihrer Berechnung sei folgendes noch bemerkt: Man wende für jede Analyse im allgemeinen soviel Substanz an, daß jedesmal etwa 20—25 ccm der Diazolösung verbraucht werden, also eine Bürette von 50 ccm für zwei Titrationen ausreicht, von denen die letzte als Kontrolle der ersten dienen soll. Handelt es sich z. B. um die Titration der γ-Säure und vermutet man einen Gehalt derselben an freier Säure, der zwischen 80 und 100 % liegt, so verfährt man etwa in folgender Weise: Für

$$HO_3S\diagup \overset{\overset{HO}{|}}{C_{10}}H_5 \diagup NH_2$$

berechnet sich das Molekulargewicht zu 239. Es entsprechen also 239 g γ-Säure (100 %ig) einem Molekül Diazoverbindung = 1 l einer Diazolösung von normalem Gehalt oder = 20 l $^{n\cdot}/_{20}$-Diazolösung; oder 0,239 g = 20 ccm $^{n\cdot}/_{20}$-Diazolösung. Wäre die γ-Säure tatsächlich z. B. nur 85 %ig, so wären die 0,239 g = 17 ccm $^{n\cdot}/_{20}$-Diazolösung. Man wägt, um Material für eventuell vier Titrationen zu haben, viermal etwa 0,3 g, also etwa 1,2 g γ-Säure ab, löst dieselbe in Natronlauge, stellt auf 100 ccm ein und pipettiert für jede Titration 25 ccm davon ab. Die Rechnung gestaltet sich dann folgendermaßen: Angenommen, es seien für die Titration verbraucht worden 0,297 g γ-Säure; dieselben erforderten 23,6 ccm einer $^{n\cdot}/_{20,7}$-Diazolösung. Dann entsprechen 0,297 g γ-Säure 23,6/20,7 ccm n.-Diazolösung oder umgekehrt: 23,6/20,7 ccm n.-Diazolösung = 0,297 g γ-Säure, also 1 l n.-Diazolösung = $\frac{0,297 \times 20,7 \times 1000}{23,6}$ = 260,46 g γ-Säure. Der Titer der sonach bestimmten Säure wäre demgemäß M = 260,46.

Es sei bei dieser Gelegenheit dringend empfohlen, ausschließlich diese Zahl der Gehaltsangabe zugrunde zu legen, nicht nur weil sie an sich zweckmäßiger ist, insofern als sie bei der späteren Verwendung der Säure die Rechnung erleichtert, sondern vor allem auch deshalb, weil diese Zahl den Gehalt in unzweideutiger

Weise anzeigt, im Gegensatz zu den üblichen Angaben mittels der Prozentzahlen, die leicht zu Irrtümern über den Gehalt gerade dieser Zwischenprodukte Anlaß geben können. Denn in der Technik werden vielfach die Salze, besonders die sauren Salze, wie sie aus mineralsauren Lösungen abgeschieden werden, mit dem Namen der entsprechenden Säure bezeichnet, z. B. „H-Säure", „K-Säure", „DAHLsche Disulfonsäuren", „FREUNDsche Säuren", „Chromotropsäure" usw. Eine Bezeichnung wie etwa „H-Säure, 85 %ig" würde daher, wie man sieht, sofort Zweifel erwecken, ob diese Zahl auf die tatsächlich ja gar nicht vorliegende freie Säure

$$\begin{array}{c} HO \quad NH_2 \\ | \quad\;\; | \\ HO_3S \diagup C_{10}H_4 \diagdown SO_3H \end{array}$$

oder auf das in Wirklichkeit vorhandene saure Salz

$$\begin{array}{c} HO \quad NH_2 \\ | \quad\;\; | \\ NaO_3S \diagup C_{10}H_4 \diagdown SO_3H \end{array}$$

zu beziehen ist. Diese Unsicherheit wird aber sofort behoben durch eine Bezeichnung wie etwa „H-Säure, M = 421". Aus diesem Titer geht mit unbedingter Sicherheit hervor, daß 421 g jener H-Säure anzuwenden sind, wenn ein Gramm-Molekül derselben gebraucht wird. Soll also z. B. $^1/_{20}$ Molekül des Farbstoffes α-Naphtylamin-diazo-H-Säure (Chromotrop 10 B) dargestellt werden, so ergibt sich sofort ohne weitere Rechnung, daß 421/20 = 21,05 g dieser Säure zur Farbstoffdarstellung erforderlich sind. Ob die auf ihren Gehalt untersuchte Substanz in Wirklichkeit freie Säure, saures oder neutrales Salz darstellt, ist dabei völlig gleichgültig sowohl für die Titration als auch für die spätere Verwendung. Vor der Kupplung mit Diazolösung muß doch auf alle Fälle, mit Hilfe eines Indikators, der zu kombinierenden Lösung die für den jeweiligen Zweck in Betracht kommende saure, neutrale oder alkalische Reaktion erteilt werden.

An sich brauchbar, weil unzweideutig, ist zwar auch die in früheren Zeiten besonders in der Technik vielfach angewandte Bezeichnung wie „R-Salz; 4,27 g = 1 g Anilin". Sie ist aber, wenn es sich nicht um Anilin, sondern um irgend eine andere Diazokomponente handelt, für die Rechnung, wie leicht einzusehen, nicht so zweckmäßig wie der oben empfohlene Titer, etwa „R-Salz, M = 397,1".

Zum Schluß mögen noch einige Beispiele folgen, die zur näheren Erläuterung des vorstehend Gesagten dienen sollen:

1. 1,4-Naphtylaminsulfonsäure (Na-Salz, „Naphthionat").

Angewandt 1,532 g Substanz, gelöst in 100 ccm Wasser. Zur Titration verbraucht je 25 ccm. Dieselben wurden mit etwa 25 ccm Na-Acetatlösung (enthaltend 1 Molekül in $^1/_2$ l) und während der Titration nach Bedarf mit festem Kochsalz versetzt. Verbraucht an $^{n.}/_{20,5}$-Diazolösung im Mittel 24,7 ccm. Also $\frac{1,532}{4}$ g Naphthionat $= \frac{24,7}{20,5}$ ccm n.-Diazolösung. 1 l n.-Diazolösung $= \frac{1,532}{4} \times \frac{20,5}{20,7} \times 1000$; oder **M = 317,8.**

2. 2,6-Naphtolsulfonsäure (Schäffer-Salz).

Angewandt 1,314 g Substanz, gelöst in 100 ccm Wasser. Zur Titration verbraucht je 25 ccm. Dieselben wurden mit 5 g Bicarbonat und 50 ccm Kochsalzlösung versetzt. Der Farbstoff nimmt anfänglich leicht eine gallertartige Beschaffenheit an, die aber durch die Anwesenheit von Kochsalz bald in eine feinkristallinische Form übergeht. Verbraucht an $^{n.}/_{20,5}$-Diazolösung im Mittel 23,45 ccm; also $\frac{1,314}{4}$ g Schäffer-Salz $= \frac{23,45}{20,5}$ ccm n.-Diazolösung. Daraus berechnet sich: 1 l n.-Diazolösung $= \frac{1,314 \times 20,5 \times 1000}{4 \times 23,45}$ g oder **M = 287,4.**

3. 2,6,8-Naphtoldisulfonsäure (G-Salz).

Abgewogen 1,794 g G-Salz. Dasselbe wurde gelöst in 100 ccm Wasser. Von dieser Lösung wurden verwendet für die Titration je 25 ccm. Nach der Zugabe von 5 g Bicarbonat wurden zunächst 15 ccm Diazolösung zufließen gelassen und alsdann solche Mengen von festem Kochsalz zugesetzt, daß ein kleiner Teil desselben ungelöst blieb, während gleichzeitig der Farbstoff fast völlig ausgesalzen wurde, so daß beim Tüpfeln ein breiter farbloser Rand entstand, der bei der weiteren Zugabe von Diazolösung eine sichere Erkennung der jeweils überschüssigen Komponenten gestattete. Verbraucht wurden von der $^{n.}/_{21,4}$-Diazolösung im Mittel 22,7 ccm. Daraus berechnet sich auf die oben angegebene Weise **M = 422,9.**

4. 2,8,6-Aminonaphtolsulfonsäure (γ-Säure).

Abgewogen 1,253 g γ-Säure und unter Anwendung von Natronlauge gelöst in 100 ccm Wasser. Davon wurden für die Titration verwendet je 25 ccm. Dieselben wurden zunächst mit 25 ccm n.-Na-Acetat und alsdann mit 35 ccm n.-Essigsäure versetzt. Während der Titration wurde nach Bedarf festes Kochsalz zugegeben, um

den Monoazofarbstoff stets völlig auszusalzen. Verbraucht wurden an $^{n.}/_{21,3}$-Diazolösung 24,65 ccm. Daraus ergibt sich **M = 270,7.**

5. 1,8,3,6-Aminonaphtoldisulfonsäure (H-Säure).

Abgewogen 1,835 g H-Säure; gelöst wurde dieselbe unter Zugabe von etwas Natronlauge in 100 ccm Wasser. Zur Titration verwendet je 25 ccm. Dieselben wurden mit nur 10 ccm n.-Na-Acetat, dagegen mit 35 ccm n.-Essigsäure versetzt. Auch hier wurde gegen das Ende der Titration durch festes Kochsalz die Ausscheidung des Monoazofarbstoffes begünstigt. Verbraucht wurden von der $^{n.}/_{21,7}$-Diazolösung im Mittel 23,1 ccm. Daraus folgt **M = 430,5.**

6. 1,8,4-Aminonaphtolmonosulfonsäure (S-Säure).

Abgewogen 1,87 g S-Säure; gelöst wurde dieselbe in Natronlauge und Wasser. (Es empfiehlt sich nicht, diese Lösung längere Zeit stehen zu lassen, da andernfalls leicht eine Oxydation derselben eintritt.) V = 100 ccm. Zur Titration verwendet je 25 ccm. Dieselben wurden mit Wasser von 25° auf etwa $^{1}/_{2}$ l verdünnt, mit Mineralsäure bis zur schwach sauren Reaktion (auf Kongopapier!) und alsdann sofort mit Diazolösung versetzt, mit deren Menge man möglichst dicht an die zulässige Grenze geht, um eine Ausscheidung der freien S-Säure zu verhüten. Die Erkennung des Endpunktes kann auch hier durch die Filtrationsprobe (s. S. 94) verschärft werden, wobei man dem Filtrat zweckmäßig vor der Teilung ein wenig Na-Acetat-Lösung zufügt, um die Kupplung zu erleichtern. Verbraucht wurden von der $^{n.}/_{20,8}$-Diazolösung im Mittel 24,7 ccm Daraus ergibt sich **M = 281,85.**

Drittes Kapitel.

Die bei der Darstellung organischer Farbstoffe und ihrer Zwischenprodukte benutzten Hilfsstoffe und deren quantitative Bestimmung.

Es sollen im Nachfolgenden lediglich die maßanalytischen Methoden in Kürze in Erinnerung gebracht werden, die unter gewissen Voraussetzungen wegen ihrer Einfachheit vor den gewichtsanalytischen den Vorzug verdienen. Allerdings ist dabei zu beachten, daß diese Methoden insofern nur einen beschränkten Wert haben, als sie über die tatsächliche Beschaffenheit und Zusammensetzung des zu untersuchenden Materials keine so erschöpfende Auskunft geben, wie sie z. B. mittels der gewichtsanalytischen Methoden zu erhalten ist. Ob eine Kalilauge NaOH enthält, Salzsäure z. B. H_2SO_4-haltig ist, wird bei der üblichen maßanalytischen Bestimmung sich nicht bemerkbar machen, kann aber unter Umständen doch von Interesse sein. In solchen Fällen muß der maßanalytischen Bestimmung eine anderweitige Untersuchung vorausgehen oder nachfolgen.

1. KOH, NaOH, NH_3 und Na_2CO_3 werden mittels n.-HCl bestimmt (Indikator: Methylorange oder Phenolphtaleïn). Soll bei sodahaltiger Natronlauge der Gehalt an NaOH ermittelt werden, so wird nach vorherigem Zusatz von $BaCl_2$ titriert (Indikator: Phenolphtalëin). Es spielt sich dann vor der Titration folgender Vorgang ab:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \longrightarrow BaCO_3 + 2NaCl.$$

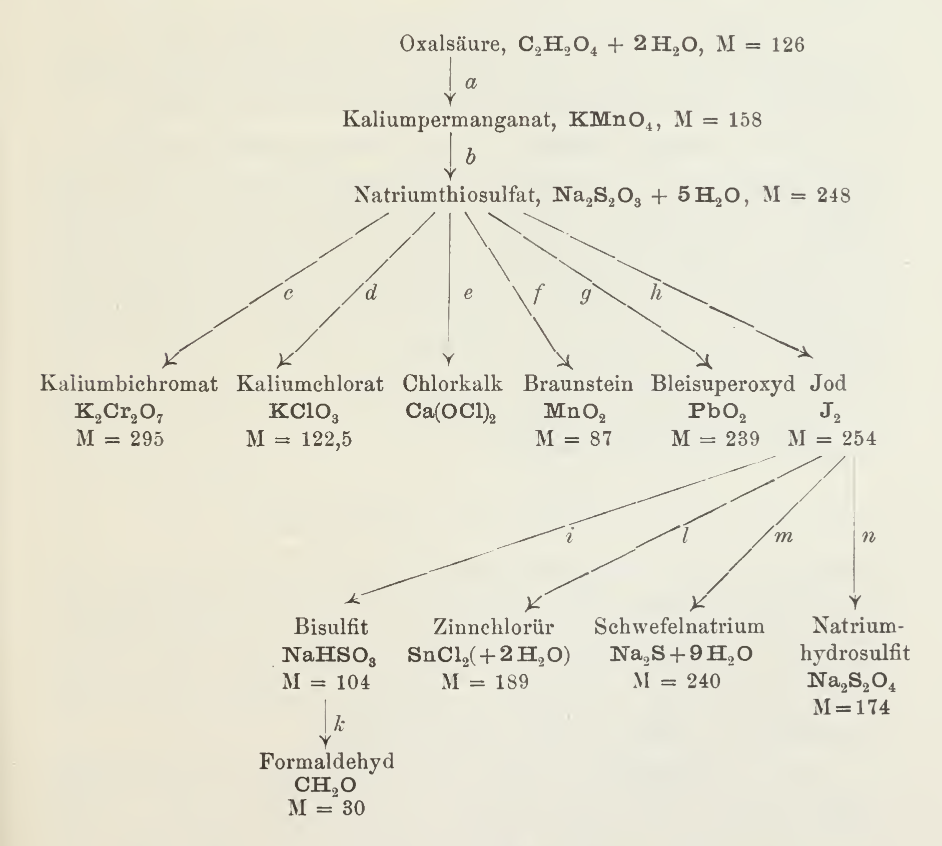
Auf diese Weise wird die gesamte Soda in eine auf Phenolphtaleïn nicht reagierende Substanz übergeführt. Na-Acetat läßt sich in verdünnten Lösungen gleichfalls mittels n.-HCl bestimmen (Indikator: Kongorot).

2. H_2SO_4, HCl, HNO_3 werden mittels n.-NaOH-Lauge titriert (Indikator: Methylorange). Bei rauchender Schwefelsäure, dem sog. „Oleum“, ist ein Gehalt an SO_2 zu berücksichtigen. Es muß also

zunächst die Gesamtacidität bestimmt und von ihr der der SO_2 entsprechende Betrag abgezogen werden. Zu beachten ist, daß 1 Mol. SO_2 je nach dem Indikator (Methylorange oder Phenolphtaleïn) 1 oder 2 Mol. NaOH verbraucht. Das Abwägen des Oleums (1,5—2 g) geschieht zweckmäßig in zugeschmolzenen Glaskölbchen mit Kapillarröhrchen.

3. Essigsäure läßt sich mit n.-NaOH-Lauge titrieren, wenn man als Indikator Phenolphtaleïn anwendet.

Die Zusammenhänge bei der maßanalytischen Bestimmung der folgenden Substanzen $KMnO_4$, $Na_2S_2O_3$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, $Ca(OCl)_2$, MnO_2, PbO_2, ferner Jod, Bisulfit, Formaldehyd, $SnCl_2$, Na_2S und Hydrosulfit sind aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen, wobei die bekannten Umkehrungen, z. B. Bestimmung von $Na_2S_2O_3$ mittels J_2 und umgekehrt von J_2 mittels $Na_2S_2O_3$, möglich sind:



a) Über die Einstellung des $KMnO_4$ mittels kristallisierter Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, siehe S. 87.

b) $Na_2S_2O_3$. Die Bestimmung dieses mit 5 Mol. H_2O kristallisierenden, für die Darstellung der Thiosulfonsäuren wichtigen Salzes erfolgt mittels $KMnO_4$-Lösung, gemäß den beiden Gleichungen:

$$2\,KMnO_4 + 16\,HCl + 10\,KJ \longrightarrow 10\,J + 12\,KCl + 2\,MnCl_2 + 8\,H_2O$$

und

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 \longrightarrow NaO_3S_2S_2O_3Na + 2\,NaJ\,.$$

248 g = 1 Mol. $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ erfordern demnach 1 Atom J = 10 l einer $^{n}/_{10}$-$KMnO_4$-Lösung. Da Natriumthiosulfat durch Mineralsäure Zersetzung erleidet, die bei dieser und den nachfolgenden Titrationen zu sehr erheblichen Fehlern Veranlassung geben würde, so ist ein zu großer Überschuß an HCl nach Möglichkeit zu vermeiden. An JK ist, gemäß obiger Gleichung, 1 Mol. auf 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ erforderlich; man verwendet tatsächlich aber einen Überschuß, also auf 248 g Thiosulfat etwa 1,5 × 166 = 250 g JK und an HCl (spez. Gew. 1,19) etwa 110 g.

c) $K_2Cr_2O_7$, welches als Oxydationsmittel insbesondere bei der Darstellung der Azine und Thiazine Verwendung findet, reagiert mit angesäuerter JK-Lösung in analoger Weise wie $KMnO_4$:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,JK + 14\,HCl \longrightarrow 6\,J + 8\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O\,.$$

Das ausgeschiedene Jod wird mit der Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalt (s. oben) titriert. 295 g = 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ ist also = 6 Atomen Jod = 60 l $^{n}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Infolge der Bildung von $CrCl_3$ ist am Endpunkte der Titration die Lösung nicht farblos, sondern hellgrün gefärbt. Um daher den Umschlag von Blau (Jodstärke) nach Hellgrün besser erkennen zu können, empfiehlt es sich, in (mit Wasser) verdünnten Lösungen zu arbeiten.

d) Der Bestimmung des $KClO_3$ mittels Thiosulfat liegen die folgenden Reaktionen zugrunde:

$$KClO_3 + 6\,HCl \longrightarrow 6\,Cl + KCl + 3\,H_2O\,,$$

$$2\,JK + Cl_2 \longrightarrow 2\,KCl + J_2\,.$$

Demnach entsprechen 122,5 g = 1 Mol. $KClO_3$ 6 Atomen J = 60 l $^{n}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Die Ausführung der Titration geschieht im Bunsenschen Zersetzungskölbchen, in welchem beim Erhitzen die Reaktion zwischen $KClO_3$ und HCl vor sich geht. Das Cl wird überdestilliert und in JK-Lösung aufgefangen, worauf man das ausgeschiedene J mittels $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

e) Der Chlorkalk, der durch die Einwirkung von gasförmigem Chlor auf gelöschten Kalk entsteht und wahrscheinlich ein Gemisch von $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ darstellt, reagiert mit angesäuerter JK-Lösung nach folgender Gleichung:

$$Ca(OCl)_2 + 4\,JK + 4\,HCl \longrightarrow 4\,J + CaCl_2 + 4\,KCl + 2\,H_2O.$$

Die Gehaltsangabe bei Chlorkalk geschieht in der Weise, daß man sagt: „Chlorkalk, enthaltend x % wirksames Chlor". Guter Chlorkalk enthält 30—40 % wirksames Chlor. In diesem Fall enthalten 100 g Chlorkalk etwa 1 Atom Chlor, entsprechend 10 l n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Bezüglich der Verwendung der mit HCl angesäuerten JK-Lösung siehe oben unter b.

f) Die Bestimmung des MnO_2 gestaltet sich analog derjenigen des $KClO_3$ (s. o. unter d), d. h. man erhitzt im Zersetzungskölbchen mit Salzsäure und fängt das entweichende Chlor in JK-Lösung auf. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O.$$

87 g MnO_2 entwickeln demnach 2 Atome Cl und verbrauchen 20 l n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung. In der Regel ist der Braunstein nur 50—90 %ig.

g) PbO_2. Das PbO_2 (hergestellt durch die Einwirkung von Cl auf alkalische Pb-Lösung oder elektrolytisch aus PbO) wird vielfach verwendet als gelinde wirkendes Oxydationsmittel zur Darstellung von Farbstoffen aus ihren Leukoverbindungen; insbesondere kommen hier die Triphenylmethanfarbstoffe in Betracht. Da diese Farbstoffe aber gegen einen Überschuß des Oxydationsmittels in der Regel sehr empfindlich sind, indem sie eine mehr oder minder weitgehende Zersetzung erfahren, so ist es von Wichtigkeit, den Gehalt des in Teigform verwendeten PbO_2 genau zu kennen. Der nachfolgend beschriebenen Methode liegt die Tatsache zugrunde, daß PbO_2 aus einer mit Essigsäure angesäuerten und mit Na-Acetat versetzten JK-Lösung J frei macht, welches alsdann in der üblichen Weise mittels $Na_2S_2O_3$ bestimmt wird. Die Abscheidung des J erfolgt nach der Gleichung:

$$PbO_2 + 2JK + 4CH_3 \cdot COOH \longrightarrow J_2 + Pb(Ac)_2 + 2CH_3 \cdot COOK + 2H_2O.$$

Das $Pb(Ac)_2$ setzt sich mit dem überschüssigen JK zum Teil in PbJ_2 um. Man verwendet von dem PbO_2-Teig, falls man den Gehalt annähernd kennt, so viel, daß von der n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung etwa 20—25 ccm verbraucht werden. Ist z. B. der Teig etwa 10 %ig, so enthalten 2,5 g Teig etwa 0,25 g PbO_2; da nun 239 g (= 1 Mol. PbO_2) 2 Atome J entwickeln, also 20 l n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung erfordern, so entsprechen 0,25 g PbO_2 $\frac{20 \cdot 000 \times 0,25}{239} = 20,92$ ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung. Die zur Titration erforderlichen Zusätze betragen für die angegebene Menge des PbO_2-Teiges: an JK 6 g, Na-Acetat 50 g, Essigsäure (30 %ig) 50 ccm. Das Ganze wird, damit keine

Ausfällung von PbJ_2 stattfindet, mit Wasser auf 150—200 ccm eingestellt.

h) Die Titration des freien J mittels $Na_2S_2O_3$ hat bereits oben des öfteren Erwähnung gefunden; sie bildet, wie man sieht, die Grundlage für zahlreiche andere Methoden und ist daher von großer Bedeutung.

i) Die genaue Bestimmung der im Bisulfit enthaltenen SO_2 erfolgt mittels J-Lösung nach der Gleichung:

$$SO_2 + J_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HJ.$$

Die Bestimmung ist sehr genau, wenn man die Sulfitlösung zu der mit HCl angesäuerten J-Lösung zulaufen läßt. Für viele Zwecke aber erweist es sich als ausreichend, den Gehalt von Bisulfitlösungen in einfacher Weise durch Normalalkali bzw. Normalsäure zu bestimmen, gemäß den beiden Gleichungen:

1. $$NaHSO_3 + NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

(Indikator: Phenolphtaleïn, weil Na_2SO_3 gegen Lackmus nicht neutral, sondern alkalisch reagiert) und

2. $$NaHSO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + SO_2 + H_2O.$$

Im letzteren Falle verwendet man als Indikator Kongo. Hierbei empfiehlt es sich, die freigewordene SO_2 durch Erwärmen zu vertreiben, da sie in konzentrierter Form Kongopapier gleichfalls zu bläuen imstande ist; allerdings nur vorübergehend, denn beim Liegen des Papiers an der Luft verschwindet die Bläuung wieder. Bei einiger Übung läßt sich die normale Bläuung von der durch die SO_2 bewirkten leicht und sicher unterscheiden. Durch die beiden vorgenannten Bestimmungen der Bisulfitlösung erhalten wir, wie sich bei näherer Betrachtung ohne weiteres ergibt, genauen Aufschluß sowohl über das Verhältnis des NaOH zur SO_2, als auch über den absoluten Betrag der beiden Komponenten. Konzentrierte Bisulfitlösung von etwa 38—40° Bé enthält ca. 5 Mol. $NaHSO_3$ im Liter. 200 ccm Bisulfitlösung erfordern demgemäß bis zur neutralen Reaktion auf Phenolphtaleïn 1000 ccm n.-NaOH-Lauge und andererseits 1000 ccm n.-HCl oder -H_2SO_4 bis zur sauren Reaktion auf Kongopapier.

k) CH_2O. Die Ermittlung des CH_2O in käuflichen Formaldehydlösungen läßt sich in sehr einfacher Weise an die Bestimmung des Bisulfits anschließen. Fügt man nämlich Formaldehyd zu überschüssigem Bisulfit und erwärmt kurze Zeit auf etwa 60°, so wird der Formaldehyd, gemäß der Gleichung:

$$CH_2O + NaHSO_3 \longrightarrow HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2Na$$

quantitativ übergeführt in oxymethylensulfonsaures Natron, dessen Lösung bereits auf Zusatz des ersten Tropfens H_2SO_4 oder HCl saure Reaktion gegen Kongopapier annimmt, im Gegensatz zu Bisulfit, welches durch Mineralsäure zersetzt wird (siehe oben). Hat man demnach durch die Titration der Bisulfitlösung mittels n.-HCl oder -H_2SO_4 den Gesamtbetrag des im Bisulfit enthaltenen Natriums festgestellt, so wird nach Zusatz des Formaldehyds, bei der zweiten Titration des Bisulfits mit Mineralsäure, ein dem Formaldehyd äquivalenter Teil des Bisulfits der Titration entzogen. Man verbraucht also bei der zweiten Titration eine dem zugesetzten Formaldehyd entsprechend geringere Menge Mineralsäure. 30 g = 1 Mol. CH_2O = ca. 75 ccm Formaldehydlösung 40 % ig entsprechen also einem Liter n.-H_2SO_4; 2 ccm der Formaldehydlösung somit ca. 26,6 ccm n.-H_2SO_4. Hat also eine bestimmte Menge Bisulfitlösung vor dem Zusatz von 2 ccm jener Formaldehydlösung etwa 30,5 ccm n.-Lösung verbraucht, so wird dieselbe Bisulfitlösung nach dem Zusatz des Formaldehyds nur etwa 30,5—26,6, also etwa 3,9 ccm n.-H_2SO_4 verbrauchen.

l) $SnCl_2$. Die Ermittlung des Reduktionswertes von $SnCl_2$-Lösungen mittels J-Lösung ist ermöglicht durch den quantitativen Verlauf der Reaktion:

$$SnCl_2 + 2HCl + J_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2HJ.$$

189 g = 1 Mol. $SnCl_2$ erfordern 2 Atome J, entsprechen also 20 Litern $^{n.}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung. 1 ccm einer ca. 20 % igen Lösung von $SnCl_2$ in HCl entspricht folglich etwa 20 ccm einer $^{n.}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung.

m) Na_2S. Die Bestimmung des Na_2S mittels J gestaltet sich sehr einfach, wenn man die Verunreinigungen des Na_2S (Sulfit, Thiosulfat usw.) vernachlässigen kann. Die Reaktion zwischen Na_2S bzw. H_2S und J vollzieht sich nach der Gleichung:

$$H_2S + J_2 \longrightarrow S + 2HJ.$$

Man wendet einen Überschuß an Jodlösung an, den man mit $Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitriert. Das kristallisierte Schwefelnatrium enthält $9H_2O$; also 240 g = 1 Mol. $Na_2S + 9H_2O$ entsprechen 2 Atomen Jod = 20 Litern $^{n.}/_{10}$-J-Lösung, oder 0,24 g = 20 ccm $^{n.}/_{10}$-J-Lösung.

n) $Na_2S_2O_4$. Die Bestimmung des Natriumhydrosulfits (das in wasserfreier Form ziemlich beständig ist) gründet sich auf folgende Reaktionsgleichung:

$$Na_2S_2O_4 + 8NaOH + 6J \longrightarrow 2Na_2SO_4 + 6NaJ + 4H_2O.$$

Man läßt das Jod zu der mit Alkali und Stärke versetzten verdünnten Hydrosulfitlösung bis zum Auftreten der Blaufärbung zufließen. Anwesenheit von Sulfit und Thiosulfat beeinträchtigt die Genauigkeit.

Viertes Kapitel.

Farbstoffe.

I. Nitrosophenol- und Nitrofarbstoffe.

A. **Nitrosophenolfarbstoffe** (o-Chinonoximfarbstoffe).

Die Nitrosophenole entstehen durch Wechselwirkung von salpetriger Säure mit Phenolen; z. B. bildet sich p-Nitrosophenol nach der Gleichung:

$$HO-C_6H_4-H + HO-NO \longrightarrow HO-C_6H_4-NO + H_2O\,.$$

Nitrosophenole bilden sich aber auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinone, z. B.:

$$O{=}C_6H_4{=}O + H_2N\cdot OH \longrightarrow O{=}C_6H_4{=}N\cdot OH + H_2O\,.$$

p-Benzochinon — p-Benzochinonoxim (= p-Nitrosophenol)

Hieraus folgt, daß Nitrosophenole als Chinonoxime zu reagieren vermögen. Bei der Nitrosierung des Phenols entsteht ausschließlich p-Nitrosophenol. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Naphtol bilden sich zwei Isomere:

[Strukturformel: Naphthalingerüst mit =NOH und =O in 1,4-Stellung] und [Strukturformel: Naphthalingerüst mit =O und =NOH in 1,2-Stellung].

1,4-Naphtochinonoxim (= α-Nitroso-α-naphtol) — 1,2-Naphtochinon-2-oxim (= β-Nitroso-α-naphtol)

Das β-Naphtol hingegen liefert nur ein Nitrosoderivat, das

[Strukturformel: Naphthalingerüst mit =NOH in 1- und =O in 2-Stellung].

1,2-Naphtochinon-1-oxim (= α-Nitroso-β-naphtol)

Resorcin bildet mit besonderer Leichtigkeit ein Dinitrosoderivat:

O, =NOH, =O, NOH

Dichinoyldioxim
(= Dinitrosoresorcin)

Die Nitrosophenole haben ausgeprägt sauren Charakter. Sie bilden meist intensiv farbige Salze; diejenigen der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die anderen Salze sind zum Teil unlösliche Niederschläge. Letzterer Umstand ist von Bedeutung für ihre Eigenschaft als Farbstoffe. In dieser Hinsicht sind die o-Nitrosophenole (o-Chinonoxime) von den p-Verbindungen scharf unterschieden. Die mit einem Metalloxyd gebeizte Faser hat die Fähigkeit, die o-Verbindungen aus ihren Lösungen auf sich niederzuschlagen und sich dadurch zu färben, ein Verhalten, welches den p-Verbindungen nicht eigen ist. Die in dieser Hinsicht wichtigsten Metalloxyde sind Eisenhydroxyd und Chromhydroxyd. Mit ersterem bilden die o-Nitrosophenole grüne, mit letzterem braune Lacke von hervorragender Licht- und Waschechtheit.

Die technisch wichtigen Farbstoffe dieser Gruppe sind folgende:

Solidgrün	(Dichinoyldioxim = Dinitrosoresorcin)	O, =NOH, =O, NOH
Gambin R	(1,2-Naphtochinon-2-oxim = β-Nitroso-α-naphtol)	O, =NOH
Gambin Y	(1,2-Naphtochinon-1-oxim = α-Nitroso-β-naphtol)	NOH, =O
Dioxin	(7-Oxy-1,2-Naphtochinon-1-oxim = 1-Nitroso-2,7-dioxynaphtalin)	HO—, NOH, =O
Naphtolgrün B	(Eisenoxydulsalz oder Oxydsalz des 1,2-Naphtochinon-1-oxim-6-sulfonsauren Natriums = Eisenoxydulsalz oder Oxydsalz des 1-Nitroso-2-naphtol-6-sulfonsauren Natriums)	

N—O—Fe—O—N, =O, O=, NaO_3S, SO_3Na

Übungsbeispiel.

Dinitrosoresorcin: NOH, =O, =NOH, O.

Ausgangsmaterial: 11 g Resorcin,
13,8 g Natriumnitrit 100 %ig.
Hilfsstoff: 20 g konzentrierte Schwefelsäure.

Darstellung. 11 g Resorcin werden mit Eis und Wasser zu 500 ccm gelöst. Die Lösung, die 0° zeigen soll, wird mit der 2 Mol.-Gew. entsprechenden Menge Natriumnitrit in 20 g Wasser vereinigt. Zu diesem Gemisch läßt man die kalte Mischung von 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 150 g Wasser ganz allmählich unter Rühren zufließen. Während der Reaktion soll die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 5° steigen (nötigenfalls Eis zugeben!). Es scheidet sich ein bräunlich gelber kristallinischer Niederschlag aus, welcher abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird.

Eigenschaften. Kristallisiert aus einer Mischung von Eisessig und absolutem Alkohol in gelblich braunen Blättchen, welche sich in heißem Wasser lösen und bei 115° verpuffen. Färbt eisengebeizte Baumwolle oder Wolle dunkelgrün.

Literatur: Fitz, Ber. **8**, 631; Goldschmidt und Strauss, Ber. **20**, 1607; v. Kostanecki, Ber. **20**, 3137; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 510.

B. Nitrofarbstoffe.

Aromatische Amine und Phenole sowie deren Sulfoderivate, an sich farblose Verbindungen, nehmen infolge des Eintritts der Nitrogruppe farbigen und Farbstoff-Charakter an.

Die so gebildeten Nitrofarbstoffe enthalten daher als Chromophor die Nitrogruppe. Die Entstehung der Farbe ist jedoch nicht einfach auf die Gegenwart der Nitrogruppe und der auxochromen Amino- oder Hydroxylgruppe zurückzuführen, sondern auf die Bildung einer neuen chinoiden Atomgruppierung, welche vermöge ihres ungesättigten Charakters die Farbigkeit des Nitroamins bzw. Nitrophenols bedingt.

NH, =N(OH)O bzw. N(H)(H)O, =N(O) — Orangegelbes o-Nitroanilin

O, =N(OH)O. — Gelbes o-Nitrophenol.

Da die färbenden Eigenschaften um so ausgeprägter zu sein pflegen, je entwickelter die saure oder basische Natur eines Farbstoffes ist, so besitzen die Nitrophenole ein größeres Färbevermögen als die Nitroamine.

Tritt aber die Nitrogruppe in genügender Zahl in das Molekül eines schwach basischen Körpers (Diphenylamin) ein, so kann er dadurch in einen Farbstoff von saurer Natur umgewandelt werden (Hexanitrodiphenylamin, Farbsäure des *Aurantia*).

Die Intensität der Farbe ist abhängig von der Stellung der substituierenden Nitrogruppe. Ganz allgemein erscheinen die Orthonitroderivate der Phenole am stärksten, die Paranitroderivate am schwächsten farbig. Orthonitrophenol ist gelb, Paranitrophenol farblos. Noch auffallender ist dieser Unterschied in den Salzen.

Die technisch als Farbstoffe verwerteten Nitrophenole gehören daher sämtlich der Orthoreihe an.

Die färbende Kraft eines Nitrofarbstoffes wächst mit der Zahl der Nitrogruppen. Während die Mononitrophenole als Farbstoffe kein Interesse bieten, färbt die Pikrinsäure, ein Trinitrophenol (siehe S. 111 ff.), die animalischen Fasern sehr gut an.

Für die Färberei sind diejenigen Nitrofarbstoffe die wichtigsten, welche außer der auxochromen Hydroxylgruppe auch die Sulfogruppe enthalten. Es ist daher bemerkenswert, daß brauchbare Nitrofarbstoffe bekannt geworden sind, welche anscheinend keine auxochrome Gruppe enthalten. Sie leiten sich vom Stilben ab und führen die Sulfogruppe als salzbildende Gruppe (p-Dinitrostilbendisulfonsäure

$$O_2N-\underset{SO_3Na}{\langle\;\rangle}-CH{=}CH-\underset{NaO_3S}{\langle\;\rangle}-NO_2$$

Mikadogoldgelb).

Die Nitrofarbstoffe färben die animalischen Fasern nach Art der Säurefarbstoffe in grünstichig- bis orange-gelben Tönen. Die Baumwolle färben sie nicht direkt, es sei denn, daß sie andere chromophore Gruppen enthalten, und schon der nitrofreie Farbstoff von dieser Faser aufgenommen wird. Aber selbst dann pflegt die Einführung der Nitrogruppe in einen solchen Baumwollfarbstoff dessen Affinität zur vegetabilischen Faser zu vermindern. Einige, namentlich solche, welche die Nitro- und Hydroxylgruppe mehrfach in Orthostellung enthalten, wie z. B. die *Styphninsäure*,

$$\begin{matrix} HO & & OH \\ & \langle\;\rangle & \\ O_2N & & NO_2 \end{matrix}\;,$$

ziehen auf metallische Beizen.

Für ihre Darstellung kommen wesentlich drei Methoden in Betracht.

1. Direkte Nitrierung eines Amins oder eines Phenols. (Z. B. Hexanitrodiphenylamin aus Diphenylamin, Pikrinsäure aus Phenol.)

2. Partielle oder vollständige Substitution der Sulfogruppe in einem Sulfoderivat durch die Nitrogruppe unter dem Einflusse der Salpetersäure. (Z. B. Pikrinsäure aus Phenolsulfonsäure, Naphtolgelb-Säure aus 1-Naphtol-2,4-disulfonsäure, Naphtolgelb-S-Säure aus 1-Naphtol-2,4,7-trisulfonsäure).

3. Umwandlung eines primären Amins in die Diazoverbindung und Zersetzen derselben mit heißer Salpetersäure. (Z. B. Pikrinsäure aus Diazobenzolsulfonsäure, wobei mit der Einführung der Hydroxyl- und Nitrogruppe zugleich die Elimination der Sulfogruppe erfolgt.)

Sämtliche Nitrofarbstoffe verpuffen beim Erhitzen und werden durch saure Reduktionsmittel in farblose Aminoverbindungen verwandelt.

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit gelber bis orangegelber Farbe.

Übungsbeispiele.

1. Aurantia.

Hexanitrodiphenylaminammonium:

O_2N — NH_4 — NO_2
N
O_2N — NO_2 O_2N — NO_2

Ausgangsmaterial: 20 g Dinitrochlorbenzol (1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol),
19 g Anilin,
40 g Salpetersäure von 32° Bé (D 1,285),
40 g Salpetersäure von 46° Bé (D 1,47).
Hilfsstoff: 100 g absoluter Alkohol.

Vorgang. Bei der Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Anilin entsteht Dinitrodiphenylamin:

Cl, O_2N, NO_2 + 2 H_2N ⟶ NH, O_2H, NO_2 + $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Dieses wird bei durchgreifender Nitrierung über das Tetra- in das Hexanitrodiphenylamin verwandelt:

$$O_2N\text{-}C_6H_3(NO_2)\text{-}NH\text{-}C_6H_5 + 2\,HNO_3 \longrightarrow O_2N\text{-}C_6H_3(NO_2)\text{-}NH\text{-}C_6H_3(NO_2)\text{-}NO_2 + 2\,H_2O.$$

$$O_2N\text{-}C_6H_3(NO_2)\text{-}NH\text{-}C_6H_3(NO_2)\text{-}NO_2 + 2\,HNO_3 \longrightarrow (O_2N)_3C_6H_2\text{-}NH\text{-}C_6H_2(NO_2)_3 .$$

Darstellung. 1. Dinitrodiphenylamin. 20 g Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) und 19 g Anilin (2 Mol.) werden, in 100 g absolutem Alkohol gelöst, während ungefähr 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Der Kolbeninhalt erstarrt zu rotorangen Nadeln. Man versetzt mit 200 ccm Wasser, erwärmt zum Sieden, filtriert und wäscht den Rückstand mit Wasser aus.

2. Hexanitrodiphenylamin. 10 g Dinitrodiphenylamin werden allmählich in einem Kolben mit 40 g Salpetersäure von 32° Bé bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen, und dann so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine weitere Einwirkung nicht zu bemerken ist und eine Probe des ausgeschiedenen hellgelben Körpers zwischen 180 und 190° schmilzt. Dann verdünnt man mit Wasser, filtriert, wäscht den Rückstand und trocknet ihn auf Ton. Derselbe wird dann in einem Kolben in 40 g Salpetersäure von 46° Bé suspendiert und damit auf dem Wasserbade so lange digeriert, bis sich eine Probe des Produktes in überschüssigem wäßrigem Ammoniak in der Wärme klar löst. Dazu bedarf es ungefähr 40-stündigen Erhitzens. Das Reaktionsprodukt wird nach Zusatz von Wasser filtriert, ausgewaschen und in der Wärme in einer genügenden Menge wäßrigen Ammoniaks gelöst. Beim Erkalten scheidet die Lösung glänzende Krystalle von Hexanitrodiphenylaminammonium ab.

Eigenschaften. Glänzende rotbraune Kristalle oder orangegelbes Pulver, löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe; Säuren scheiden hellgelbes Hexanitrodiphenylamin ab; Fp. 238°.

Literatur: Gnehm, Ber. 7, 1399; 9, 1245; Friedländer 4, 36; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 2.

2. **Pikrinsäure:** $HO\text{-}C_6H_2(NO_2)_3$ (OH; O_2N—, —NO_2; NO_2).

Ausgangsmaterial: 95 g sulfanilsaures Natrium.
Hilfsstoffe: 35 g Natriumnitrit,
60 ccm konzentrierte Schwefelsäure,
275 g Salpetersäure von 41° Bé (D 1,4).

Vorgang. Trinitrophenol entsteht in guter Ausbeute durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diazobenzolsulfonsäure:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}N{=}N\\ \\ O_2S\end{matrix}\right>O + 3\,HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + N_2 + H_2SO_4 + H_2O\,.$$

Diazobenzolsulfonsäure wird unter Verwendung von sulfanilsaurem Natrium und Natriumnitrit aus Sulfanilsäure und Salpetrigsäure erhalten:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3Na} + NaNO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_4<^{N:N}_{SO_2}>O + 2\,NaHSO_4 + 2\,H_2O.$$

Darstellung. 1. Diazobenzolsulfonsäure. Die Lösung von 95 g sulfanilsaurem Natrium in 300 ccm Wasser wird mit 350 ccm 10 % iger Natriumnitritlösung gemischt. Darauf läßt man das Gemisch unter Rühren in eine mit Eis gekühlte Mischung von 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 200 ccm Wasser laufen. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Diazosäure als weißes Kristallpulver ab. Dasselbe wird abfiltriert, mit etwas Wasser ausgewaschen und trocken gesaugt (Vorsicht!).

2. Pikrinsäure. 55 g der abgesaugten Diazosäure werden im Zweiliterkolben mit 10 ccm Wasser und 275 g Salpetersäure (D 1,4) gemischt und bis zu der bei 65—70° eintretenden Reaktion erhitzt. Wenn die heftige Entwicklung braunroter Dämpfe vorüber ist, wird zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird nun hellgelb und scheidet ein gelbes Öl ab. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis sich die Flüssigkeit dunkel färbt. Dann verdünnt man sie mit Wasser. Das abgeschiedene hellgelbe kristallinische Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften. Citronengelbe Prismen oder hellgelbe Blätter. Fp. 122,5°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser heller gelb. Die wäßrige Lösung wird beim Erwärmen mit Cyankalium durch Bildung von isopurpursaurem Kalium,

$$C_6H(OK)(NO_2)_2(CN)(C(NC)=N(H)(HO))$$

braunrot, desgleichen mit Schwefelammonium infolge Bildung von Pikraminsäure oder Dinitro-o-aminophenol:

OH
O_2N NH_2 .
NO_2

Beim Erwärmen mit alkoholischer salzsaurer Zinnchlorürlösung wird die Pikrinsäure entfärbt durch Umwandlung in farbloses Triaminophenol. Setzt man zu der kalten Lösung desselben Eisenchlorid, so färbt sie sich blau durch entstandenes (salzsaures) Diaminochinonimin:

O
H_2N- $-NH_2$.
NH

Literatur: Schmidt u. Glatz, Ber. **2**, 52. Friedländer **6**, 115; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 3.

3. Naphtolgelb: ONa, $-NO_2$, NO_2 $+ H_2O$.

Ausgangsmaterial: 25 g 1,4-Naphtolsulfonsaures Natrium.
Hilfsstoffe: 7,5 g Natriumnitrit,
50 g konzentrierte Schwefelsäure,
35 g Salpetersäure von 42° Bé (D 1,4).

Vorgang. 1,4-Naphtolsulfonsäure geht durch Einwirkung von salpetriger Säure in 2-Nitroso-1,4-Naphtolsulfonsäure über:

OH, SO_3H + HO·NO ⟶ OH, —NO, SO_3H $+ H_2O$.

Diese verwandelt sich unter dem Einflusse der Salpetersäure in 2,4-Dinitro-1-naphtol:

2 (OH, —NO, SO_3H) $+ 4HNO_3$ ⟶ 2 (OH, $-NO_2$, NO_2) $+ 2H_2SO_4 + N_2O_3 + H_2O$.

Darstellung. 25 g 1,4-naphtolsulfonsaures Natrium werden in der in einem Kochkolben befindlichen kalten Mischung von 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 150 g Wasser gelöst. Die kalte Lösung wird mit der Lösung von 7,5 g Natriumnitrit (entsprechend 1 Molekulargewicht $NaNO_2$ auf 1 Molekulargewicht Sulfonsäure) in 50 g Wasser vereinigt, indem man letztere unter Rühren in erstere

tropfen läßt. Hierauf fügt man tropfenweise 35 g Salpetersäure (42 ° Bé) hinzu. Die Lösung wird erst braun; wird sie nun auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sie sich erst schmutzig violett, dann gelb und scheidet kristallinisches Dinitronaphtol ab. Zur Reinigung wird dasselbe nach dem Filtrieren und Waschen in Soda gelöst, die Lösung filtriert, zum Kochen erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert und auf Ton getrocknet; Fp. 138°. Zur Umwandlung in das Natriumsalz wird es mit Soda in wäßrige Lösung gebracht und darauf durch Einrühren einer genügenden Menge gesättigter Kochsalzlösung ausgeschieden. Es wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Orangegelbes Pulver, verpufft beim Erhitzen, in Wasser löslich; die Lösung scheidet beim Übersättigen mit verdünnter Mineralsäure gelbes Dinitronaphtol ab.

Literatur: Martius, J. pr. Ch. **102**, 442; Darmstädter und Wichelhaus, Ann. **152**, 299; Bender, Ber. **22**, 996; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 4.

4. Naphtolgelb S: ONa; NaO_3S—[Naphthalinring]—NO_2; NO_2.

Ausgangsmaterial: 25 g α-Naphtol,
100 g Oleum mit 25 % SO_3,
60 g Salpetersäure von 42° Bé (D 1,4).

Vorgang. α-Naphtol geht durch rauchende Schwefelsäure vorwiegend in 1-Naphtol-2,4,7-Trisulfonsäure über:

OH (Naphthalinring) + 3 SO_3 ⟶ OH; HO_3S—[Naphthalinring]—SO_3H; SO_3H.

Letztere verwandelt sich bei der Einwirkung von Salpetersäure, unter Abspaltung zweier Sulfogruppen als Schwefelsäure und Aufnahme zweier Nitrogruppen, in 1-Naphtol-2,4-dinitro-7-sulfonsäure:

OH; HO_3S—[Naphthalinring]—SO_3H; SO_3H + 2 HNO_3 ⟶ OH; HO_3S—[Naphthalinring]—NO_2; NO_2 + 2 H_2SO_4.

Darstellung. 25 g feingepulvertes α-Naphtol werden in einem Wittschen Kolben unter fortgesetztem Rühren allmählich in 100 g Oleum von 25 % eingetragen und darin zur Lösung gebracht. Hierauf

wird die Masse 1 Stunde hindurch auf 125° im Ölbade erwärmt. Um festzustellen, ob das α-Naphtol über die Mono- und Disulfonsäure vollständig in die Trisulfonsäure verwandelt ist, wird nun eine kleine Probe der Schmelze im Reagensrohr in etwa 10 ccm Wasser gelöst, mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt und bis nahe zum Sieden erwärmt. Wenn sich die gelbe Lösung beim Abkühlen weder trübt noch Flocken abscheidet — dies würde durch Bildung von Dinitro-α-naphtol aus α-Naphtoldisulfonsäure bzw. -monosulfonsäure bedingt sein —, so kann die Schmelze auf Naphtolgelb S verarbeitet werden; anderenfalls ist zu versuchen, die weitere Umwandlung des α-Naphtols in Trisulfonsäure durch Hinzufügen von etwas höher prozentigem Oleum und erneutes Erhitzen herbeizuführen. Die Schmelze wird darauf allmählich in 250 g gehacktes Eis eingerührt; dabei geht sie mit brauner Farbe in Lösung. Nach dem Filtrieren in einen Kochkolben wird sie mit 60 g Salpetersäure von 42° Bé (D 1,4) vermischt und $^1/_2$ Stunde lang auf 50° erwärmt. Nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat sich die größte Menge der entstandenen Dinitronaphtolsulfonsäure abgeschieden, welche abfiltriert und mit Salzwasser gewaschen wird. Aus dem Filtrat kann bisweilen durch konzentrierte Kochsalzlösung noch eine weitere Menge als Natriumsalz abgeschieden werden. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst, die Lösung in der Wärme mit Soda neutralisiert und durch Einrühren einer gesättigten Kochsalzlösung das Natriumsalz abgeschieden. Es wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Hellgelbes Pulver, in Wasser leicht löslich, die Lösung wird durch überschüssige Säure nicht gefällt (Unterschied von Naphtolgelb).

Literatur: Lauterbach, Ber. **14**, 2028; Graebe, Ber. **18**, 1126; Friedländer **1**, 327 u. 330; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 6.

II. Azofarbstoffe.

Die chemische Methode, die bei der technischen Darstellung der Azofarbstoffe — von wenigen Ausnahmen abgesehen — fast ausschließlich zur Anwendung gelangt: Diazotieren eines Amins $R \cdot NH_2$ und Kuppeln der entstandenen Diazoverbindung $\underset{\underset{Cl}{|}}{R \cdot N} \vdots N$ mit einem kombinationsfähigen Amin $R' \cdot NH_2$ oder Phenol $R' \cdot OH$, gemäß dem Schema:

$$R \cdot \underset{\underset{Cl}{|}}{N} \vdots N + R' \cdot NH_2 \longrightarrow R \cdot N : N \cdot R' \cdot NH_2 + HCl$$

und

$$R \cdot \underset{\underset{Cl}{|}}{N} \vdots N + R' \cdot OH \longrightarrow R \cdot N : N \cdot R' \cdot OH + HCl,$$

ist an sich sehr einfach. Was den inneren Mechanismus dieser, in den meisten Fällen durch einen auffallend glatten Verlauf gekennzeichneten Reaktion anlangt, so darf man wohl annehmen, daß er sich z. B. durch die Formulierung:

$$\begin{array}{c} N \\ \||| \\ R \cdot N \cdot Cl \end{array} + \begin{array}{c} C_{10}H_6 \cdot NH_2 \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2 \\ \| \\ R \cdot N + HCl \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{c} N \\ \||| \\ R \cdot N \cdot Cl \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_3(OH)_2 \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} N—C_6H_3(OH)_2 \\ \| \\ R—N + HCl \end{array}$$

in zutreffender Weise verdeutlichen läßt. Bei dieser Auffassung der Reaktion als eines Additionsvorganges wird nämlich erst verständlich, warum nicht der fünfwertige, mit dem Cl verbundene Stickstoff, sondern der dreiwertige mit dem aromatischen Kern in Verbindung tritt. Diese Methode der Kupplung oder Kombination läßt so außerordentlich mannigfache Variationen zu, daß die Anzahl der mit den gewöhnlichsten Ausgangsmaterialien darstellbaren Azofarbstoffe nahezu unerschöpflich ist. Dies rührt vor allem auch daher, daß das Chromophor dieser Farbstoffe, die Azogruppe $—N_2—$, nicht nur ein-, sondern zwei-, drei- und viermal usw. in einem Farbstoffmolekül enthalten sein kann, wonach man Mono-, Dis-, Tris-, Tetrakis-Azofarbstoffe usw. unterscheidet.

Infolge dieser Mannigfaltigkeit konnte man unter den theoretisch möglichen Farbstoffen diejenigen aussuchen, die sich auf Grund ihrer Färbeeigenschaften und ihrer Billigkeit zur technischen Verwendung eigneten. Besonders haben sich die Naphtalinderivate hierbei als wertvolle Komponenten erwiesen. Das Anwendungsgebiet der Azofarbstoffe, deren Zahl die aller anderen Farbstoffe zusammengenommen mindestens erreicht, ist von Jahr zu Jahr gewachsen. Es gibt kaum ein technisch wichtiges Material tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, für dessen Färbung nicht auch Azofarbstoffe in Betracht kämen. Sie färben, je nach ihrer Konstitution (s. u.), nicht nur Wolle, Baumwolle, Seide und Leder, sondern auch Leinen, Jute, Ramie, Stroh, Papier, Holz, Lacke usw., wobei sie gleichzeitig den verschiedenartigsten Ansprüchen an Echtheit und Farbenton zu genügen vermögen, anfangend bei den zartesten Schattierungen und hinabsteigend zum tiefsten Blau, Blaugrün und Violett, so daß die dazu erforderlichen Farbstoffe als die verschiedensten „Schwarz"-Marken in den Handel kommen.

Fassen wir einen einfachen Monoazofarbstoff ins Auge, z. B. Anilin-diazo-R-Salz,

$$NaO_3S-C_{10}H_4(N{=}N\cdot C_6H_5)(OH)(SO_3Na) = C_{10}H_4\begin{cases}N_2-C_6H_5\\OH\\(SO_3Na)_2\end{cases},$$

so können wir außer der Azogruppe, N_2, zwei aromatische Reste an demselben unterscheiden, $-C_6H_5$ auf der einen,

$$C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(SO_3Na)_2\end{cases}$$

auf der anderen Seite. C_6H_5 ist der Rest der Diazokomponente, d. h. des Amins, das diazotiert wurde, in diesem Falle des Anilins, und

$$C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(SO_3Na)_2\end{cases}$$

der Rest der Azokomponente, d. h. derjenigen Komponente, die mit der Diazokomponente zum Azofarbstoff gekuppelt wurde, in diesem Falle der Naphtoldisulfonsäure R. Diazokomponenten können natürlich nur solche Verbindungen sein, die diazotierbar sind, Azokomponenten nur solche, die zur Kupplung befähigt sind. Diazokomponenten sind also die primären Amine und ihre Derivate, während Azokomponenten nicht nur primäre, sekundäre und tertiäre aromatische Amine, sondern auch Phenole, Naphtole und ihre Derivate sein können, allerdings mit gewissen Ausnahmen. Nicht kupplungsfähig, wenigstens nicht unter den üblichen Bedingungen,

sind solche Verbindungen, die weder eine offene Amino- noch eine offene Hydroxylgruppe besitzen (s. auch das Kapitel über Titrationen). Aus der Formel $R \cdot N:N \cdot R' \cdot OH$ oder $R \cdot N:N \cdot R' \cdot NH_2$ läßt sich daher ohne weiteres schließen, daß die beiden Azofarbstoffe entstanden sein müssen aus der Diazokomponente $R \cdot NH_2$ und der Azokomponente $R' \cdot OH$ bzw. $R' \cdot NH_2$ und nicht etwa umgekehrt: aus der Diazokomponente $H_2N \cdot \overset{II}{R'} \cdot OH$ bzw. $H_2N \cdot \overset{II}{R'} \cdot NH_2$ einerseits und der Azokomponente R andererseits; denn diese letztere enthält, wie durch die beiden obigen Formeln ausgedrückt werden soll, keine OH- oder NH_2-Gruppe, ist also kombinationsunfähig. Diese Überlegung ist auch bei der obigen Betrachtung des Farbstoffs Anilin-diazo-R-Salz maßgebend gewesen.

Sehr verschiedenartig ist das chemische Verhalten sowohl der Diazoniumverbindungen als auch der Azokomponenten. Während von den ersteren einige, z. B. die Diazoniumverbindung aus p-Nitranilin, sehr energisch kuppeln, verhalten sich andere, z. B. die schwerlösliche Diazonaphthionsäure, ziemlich träge und bedürfen daher zur Farbstoffbildung, die sich wegen der Zersetzlichkeit der Diazoverbindungen fast durchgängig bei niedriger Temperatur vollziehen muß, mehrerer Stunden. Ebenso verschieden ist auch die Reaktionsfähigkeit der Azokomponenten. Phenole und ihre Derivate kuppeln am besten in mehr oder minder alkalischer Lösung (NaOH oder Na_2CO_3), die Amine in neutraler oder schwach essigsaurer bzw. mineralsaurer Lösung, also unter Zusatz von Natriumbicarbonat oder Acetat, die zur Abstumpfung der überschüssigen, in der Diazolösung enthaltenen oder bei der Kupplung, nach dem oben angeführten Schema, entstehenden Mineralsäure dienen. Über die Möglichkeit, zwei kupplungsfähige Azokomponenten auf Grund ihrer verschiedenen Kupplungsenergie zu trennen, siehe Näheres in dem Kapitel über Sulfonsäuren auf Seite 37. In manchen Fällen, besonders bei Aminen der Benzolreihe wie Anilin und Toluidin, entstehen bei der Einwirkung von Diazoverbindungen vorwiegend oder ausschließlich nicht unmittelbar die entsprechenden Aminoazoverbindungen, sondern Zwischenprodukte, die Diazoaminoverbindungen, nach dem Schema:

$$\begin{array}{c} N \\ ||| \\ R \cdot N \cdot Cl \end{array} + \begin{array}{c} NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} N—NH \cdot C_6H_5 \\ || \\ R \cdot N \end{array} + HCl \longrightarrow \begin{array}{c} R \cdot N{=}N \cdot NH \cdot C_6H_5 . \\ + HCl \end{array}$$

Auch hierbei läßt sich durch die Annahme eines **Additionsvorganges** die Entstehung der eigenartigen Stickstoffverkettung leicht erklären. Durch Umlagerung, d. h. durch Wanderung des Restes $R \cdot N_2$— vom Stickstoff der Aminogruppe in den aromatischen Kern, geht z. B. das sogenannte Diazoaminobenzol in Aminoazobenzol über:

$$\overset{a}{C_6H_5}\cdot N_2\cdot NH\cdot \overset{b}{C_6H_5} \longrightarrow H_2N\cdot \overset{b}{C_6H_4}\cdot N_2\cdot \overset{a}{C_6H_5}\,.$$

Diazoaminobenzol Aminoazobenzol

Ganz analog verhält sich das Diazoaminotoluol aus o-Toluidin:

$$\text{(a)}(CH_3)—N_2—NH—\text{(b)}(CH_3) \longrightarrow H_2N—\text{(b)}(CH_3)—N_2—\text{(a)}(CH_3)\,.$$

Diazoaminotoluol Aminoazotoluol

Bemerkenswert ist, daß die Azogruppe — sei es unmittelbar, sei es, wie eben geschildert, mittelbar unter Zwischenbildung von Diazoaminoverbindungen — in der Regel in para-Stellung zur Amino- oder Hydroxylgruppe in den aromatischen Kern eintritt. Nur in solchen Fällen, in denen die p-Stellung besetzt ist, oder sich dem Eintreten in diese Stellung andere Hindernisse entgegenstellen, wandert die Azogruppe in die ortho-, nie aber in die meta-Stellung. Sie tritt also in p-Stellung bei den Komponenten Anilin, o-Toluidin, Phenol, o-Kresol, Salicylsäure, α-Naphtol; dagegen in o-Stellung beim p-Toluidin, p-Kresol und der 1,4-Naphtolsulfonsäure. Bei β-Naphtol oder β-Naphtylamin ist eine p-Stellung überhaupt nicht vorhanden. Bei ihnen tritt die Azogruppe in die o-Stellung, und zwar ausschließlich in 1, nicht in 3. Ferner erfolgt der Eintritt der Azogruppe bei einigen Sulfonsäuren des α-Naphtols und α-Naphtylamins, die eine Sulfogruppe in 3- oder 5-Stellung enthalten, fast ausnahmslos in die o-, nicht in die p-Stellung, also in 2, nicht in 4, indem nämlich durch die Sulfogruppe in 3-, bzw. 5-Stellung die 4-Stellung vor dem Eintritt von Azogruppen sozusagen „geschützt“ wird. Dieses verschiedene Verhalten der Azokomponenten ist insofern von großer Bedeutung, als die p-Azofarbstoffe als solche fast durchgängig, wenn sie nicht weiter umgewandelt, „entwickelt“ werden (s. S. 303 f.), infolge ihrer geringeren Echtheit weniger brauchbar sind als die o-Azofarbstoffe. Aus diesem Grunde sind auch, mit wenigen wichtigen Ausnahmen, diejenigen Naphtylamin- und Naphtolsulfonsäuren, die p-Azofarbstoffe liefern, für die Farbstofftechnik von untergeordneter Bedeutung geblieben. Der bestimmende Einfluß der Sulfogruppe zeigt sich bei β-Naphtol- und β-Naphtylaminsulfonsäuren auch noch in der Weise, daß die Sulfogruppe in 8-Stellung den Eintritt der Azogruppe in die 1-Stellung wesentlich erschwert bei β-Naphtolderivaten und nahezu verhindert bei β-Naphtylaminderivaten; so z. B. kuppelt die 2,6,8-Naphtolsulfonsäure bedeutend schwerer als die isomere 2,3,6-Naphtolsulfonsäure, und die 2,8-Naphtylaminsulfonsäure bildet anscheinend überhaupt keinen normalen Azo-, sondern einen Diazoaminofarbstoff (vgl. auch S. 95). Die Entscheidung der

Frage, ob ein o- oder p-Azofarbstoff vorliegt, läßt sich vielfach durch reduktive Spaltung des Azofarbstoffes herbeiführen. So z. B. wird p-Aminoazobenzol in Anilin und p-Phenylendiamin gespalten:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 4H \longrightarrow C_6H_5NH_2 + H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2\,,$$

während der Monoazofarbstoff aus 2 Molekülen o-Toluidin, das o-Aminoazotoluol (s. o.) in o-Toluidin und p-Toluylendiamin zerlegt wird:

$$CH_3C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_3(CH_3){-}NH_2 + 4H \longrightarrow CH_3C_6H_4{-}NH_2 + H_2N{-}C_6H_3(CH_3){-}NH_2\,.$$

Aus Disazofarbstoffen entstehen, je nach den Reaktionsbedingungen, 2 oder 3 Spaltstücke, z. B. aus Aminoazobenzolsulfonsäure-diazo-2-naphtol-8-sulfonsäure (Croceïnscharlach 3B),

$$NaO_3S \cdot \overset{a}{C_6H_4}{-}N{=}N{-}\overset{b}{C_6H_4}{-}N{=}N \cdot \overset{c}{C_{10}H_5}{<}^{OH}_{SO_3Na}\,.$$

1. p-Aminobenzolsulfonsäure, $NaO_3S \cdot \overset{a}{C_6H_4}{-}NH_2$,
2. p-Phenylendiamin, $H_2N \cdot \overset{b}{C_6H_4} \cdot NH_2$ und
3. 1-Amino-2-naphtol-8-sulfonsäure, $\overset{c}{C_{10}H_5}(NH_2)(OH)(SO_3Na)$ = [Naphthalinring mit NaO_3S, NH_2, OH].

Was die Farbstoffe mit zwei Azogruppen, die Disazofarbstoffe, anlangt, so kommen für deren Darstellung vornehmlich drei Methoden in Betracht:

1. Die erste geht aus von einem Aminomonoazofarbstoff, z. B.

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2\,.$$

Durch Diazotierung erhält man die Diazoniumverbindung

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{Cl}{N} \vdots N\,,$$

die sich mit einer Azokomponente, etwa der 2,6,8-Naphtolsulfonsäure, vereinigen läßt zu dem Disazofarbstoff Brillant-Croceïn

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_4{<}^{OH}_{(SO_3Na)_2}\,.$$

Zu bemerken ist, daß sich nur solche Aminomonoazofarbstoffe zur Überführung in den Disazofarbstoff eignen, welche die Aminogruppe entweder in p-Stellung zur Azogruppe oder überhaupt im anderen Kern enthalten, wie dies z. B. bei dem Farbstoff der Fall ist, der aus der 2,8,6-Aminonaphtolsulfonsäure entsteht, wenn sie alkalisch z. B. mit Benzoldiazoniumchlorid, gekuppelt wird:

$$C_6H_5-N(=N)-Cl + \text{HO}_3\text{S-}C_{10}H_4(\text{OH})(\text{NH}_2)(\text{H}) \longrightarrow C_6H_5-N=N-C_{10}H_4(\text{OH})(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H}).$$

Die Azogruppe befindet sich hier in 7-, die Aminogruppe in 2-Stellung, also im andern Kern, und kann daher in normaler Weise diazotiert werden.

2. Die zweite Methode besteht darin, daß man von einer solchen Diazokomponente ausgeht, die zwei diazotierbare Aminogruppen enthält. Von besonderer Bedeutung sind die Disazofarbstoffe aus den sogenannten p-Diaminen, wie z. B. Benzidin,

$$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \text{ oder } H_2N-\langle\,\rangle-\langle\,\rangle-NH_2.$$

Durch die Einwirkung von 2 Molekülen salpetriger Säure auf ein solches Diamin erhält man eine sogenannte Tetrazoverbindung; aus Benzidin z. B.

$$N \vdots N(Cl) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(Cl) \vdots N,$$

die richtiger wohl als Tetrazoniumchlorid zu bezeichnen ist. Bei der Kombination derselben mit 2 Molekülen einer Azokomponente entstehen die sogenannten „substantiven“ (im engeren Sinne) oder Baumwollfarbstoffe; mit 2 Molekülen Naphthionsäure z. B. erhält man die als Kongorot bezeichnete und für die Geschichte der Azofarbstoffe so bedeutungsvolle Verbindung

$$\begin{matrix}H_2N\\NaO_3S\end{matrix}\!>C_{10}H_5-N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2-C_{10}H_5<\!\begin{matrix}NH_2\\SO_3Na\end{matrix}$$

$$= C_{10}H_5(NH_2)(SO_3Na)-N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4-N_2-C_{10}H_5(NH_2)(SO_3Na).$$

3. Die dritte Möglichkeit zu Disazofarbstoffen zu gelangen wird dadurch gegeben, daß gewisse Azokomponenten nicht nur mit einem Molekül einer Diazoverbindung einen Mono-, sondern auch mit 2 Molekülen einen Disazofarbstoff liefern. Derartige Komponenten sind z. B. Phenol, α-Naphtol, Resorcin, Metaphenylendiamin (s. auch S. 91 f.), doch wird von diesen Verbindungen für den Zweck der Disazofarbstofferzeugung seltener Gebrauch gemacht als von gewissen Sulfonsäuren der Naphtalinreihe, vor allem solchen, die zwei auxochrome Gruppen in peri-Stellung, d. h. in 1,8-Stellung enthalten. Die wichtigsten sind (vgl. auch S. 38 f.) die 1,8,4-Aminonaphtol- und -Dioxynaphtalinmonosulfonsäuren sowie die 1,8,3,6- und 1,8,4,6-Aminonaphtol- und -Dioxynaphtalindisulfonsäuren:

HO NH$_2$ / SO$_3$H
1,8,4-Aminonaphtol-monosulfonsäure

HO OH / SO$_3$H
1,8,4-Dioxynaphtalin-monosulfonsäure

HO NH$_2$ / HO$_3$S SO$_3$H
1,8,3,6-Aminonaphtol-disulfonsäure

HO OH / HO$_3$S SO$_3$H
1,8,3,6-Dioxynaphtalindisulfonsäure

HO NH$_2$ / HO$_3$S SO$_3$H
1,8,4,6-Aminonaphtoldisulfonsäure

Diese Sulfonsäuren können mit zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen Diazoverbindung gekuppelt werden, woraus sich eine große Variationsmöglichkeit ergibt. Man kombiniert die Aminonaphtolsulfonsäuren zweckmäßig in der Weise, daß man zunächst in schwach saurer Lösung den o-Aminoazofarbstoff herstellt, d. h. die Diazoverbindung in o-Stellung (vgl. S. 119) zur Aminogruppe eingreifen läßt, und dann in alkalischer Lösung das zweite Molekül Diazoverbindung hinzufügt, welches, in o-Stellung zur Hydroxylgruppe eintretend, den Disazofarbstoff entstehen läßt. Siehe Näheres bei dem Disazofarbstoff Naphtolblauschwarz auf S. 143 ff.

Die nach der ersten Methode erhältlichen Disazofarbstoffe nennt man sekundäre, die nach der zweiten und dritten Methode erhältlichen primäre. Bei den primären Disazofarbstoffen aus p-Diaminen spricht man von „gemischten“ Disazofarbstoffen, wenn zwei verschiedene Azokomponenten Verwendung finden, z. B. Benzidin (tetrazotiert) $\left\{\begin{matrix} +\ 1\ \text{Molekül 1,4-Naphtolsulfonsäure} \\ +\ 1\ \text{Molekül 1,4-Naphtylaminsulfonsäure} \end{matrix}\right\}$ liefert den gemischten primären Disazofarbstoff Kongokorinth G,

$$\begin{matrix} HO \\ NaO_3S \end{matrix}\!>C_{10}H_5-N_2\cdot C_6H_4-C_6H_4\cdot N_2-C_{10}H_5\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ SO_3Na \end{matrix}\,.$$

Zu Trisazofarbstoffen gelangt man gleichfalls auf verschiedene Weise:

a) Von einem sekundären Disazofarbstoff ausgehend durch Diazotieren und Kombinieren nach dem ganz allgemeinen, wohl ohne nähere Erläuterung verständlichen Schema:

$$R_1\rightarrow R_2\rightarrow R_3\cdot NH_2 \longrightarrow R_1\rightarrow R_2\rightarrow R_3-\overset{Cl}{\overset{|}{N}}:N \longrightarrow R_1\rightarrow R_2\rightarrow R_3\rightarrow R_4\cdot NH_2$$

(bzw. $R_1\rightarrow R_2\rightarrow R_3\rightarrow R_4\cdot OH$); oder

b) Wenn die Komponente R_3 mit 2 Molekülen Diazoverbindung kuppelt, wie z. B. die oben erwähnte 1,8,3,6-Aminonaphtoldisulfonsäure, so kann man von dem sekundären Disazofarbstoff

$$\overset{H_2N\diagdown\ \diagup OH}{R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3}$$

durch weitere Kupplung mit einer Diazoverbindung

$$R_4 \cdot \underset{|}{\overset{Cl}{N}} : N$$

zum Trisazofarbstoff

$$\overset{H_2N\diagdown\ \diagup OH}{R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3 \leftarrow R_4}$$

oder kurz angedeutet $R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3 \leftarrow R_4$ gelangen.

c) Von den sogenannten p-Diaminen, wie Benzidin, Tolidin, Dianisidin, p-Phenylendiamin u. dgl., ausgehend stellt man Trisazofarbstoffe vielfach in der Weise dar, daß man deren Tetrazoniumverbindungen $Cl \cdot N_2 \cdot R_1 \cdot N_2 \cdot Cl$ zunächst nur mit einem Molekül eines solchen Amins $R_2 \cdot NH_2$ kuppelt, das, wie z. B. α-Naphtylamin, einen p-Azofarbstoff liefert, oder dessen Aminogruppe, wie bei der 2,8,6-Aminonaphtolsulfonsäure (s. o.), sich im „anderen Kern" befindet. Aus Dianisidin und α-Naphtylamin entsteht z. B. die Verbindung

$$\overset{CH_3 \cdot O\diagdown \qquad \diagup O \cdot CH_3}{\underset{\underset{Cl}{|}}{N} : N \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2} \quad \text{oder}$$

$$\overset{H_3C \cdot O\diagdown \qquad \diagup O \cdot CH_3}{\underset{\underset{Cl}{|}}{N} : N - C_6H_3 - C_6H_3 - N = N - C_{10}H_6 - NH_2},$$

entsprechend dem Symbol $Cl \cdot N_2 \cdot R_1 \cdot N_2 \cdot R_2 \cdot NH_2$, und daraus durch nochmaliges Diazotieren

$$\overset{H_3C \cdot O\diagdown \qquad \diagup O \cdot CH_3}{\underset{\underset{Cl}{|}}{N} : N \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot \underset{\underset{Cl}{|}}{N} : N},$$

entsprechend dem Symbol $Cl \cdot N_2 \cdot R_1 \cdot N_2 \cdot R_2 \cdot N_2 \cdot Cl$.

Diese Tetrazoniumazoverbindung kann nun weiter mit zwei gleichen oder verschiedenen Azokomponenten, z. B. 2 Molekülen 1,3,8-Naphtoldisulfonsäure, zum Trisazofarbstoff Kongoechtblau,

$$\overset{NaO_3S\ \ OH}{C_{10}H_4}(SO_3Na) - N = N - \overset{H_3C \cdot O}{C_6H_3} - \overset{O \cdot CH_3}{C_6H_3} - N = N - C_{10}H_6 - N = N - \overset{HO\ \ SO_3Na}{C_{10}H_4}(SO_3Na),$$

kombiniert werden, entsprechend dem Symbol

$$HO \cdot R_3 \cdot N_2 \cdot R_1 \cdot N_2 \cdot R_2 \cdot N_2 \cdot R_4 \cdot OH$$

oder noch kürzer $R_3 \leftarrow R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_4$.

d) Derartige Trisazofarbstoffe mit „zwischengeschobenem α-Naphtylamin" oder ähnlichen Komponenten können auch in der Weise erhalten werden, daß man einen nach der zweiten Methode (s. o.) erhaltenen fertigen primären gemischten Disazofarbstoff, $R_2 \leftarrow R_1 \rightarrow R_3 \cdot NH_2$, z. B. aus einem Molekül α-Naphtylamin oder dgl. und einem Molekül Salicylsäure,

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{HOOC}\!\!>C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2 \text{ oder}$$

HOOC
HO—⟨⟩—N=N—⟨⟩—⟨⟩—N=N—⟨⟨⟩⟩—NH$_2$,

mit einem Molekül Nitrit diazotiert und alsdann in analoger Weise wie den sekundären Aminodisazofarbstoff ($R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3 \cdot NH_2$ s. o. S. 122 unter a) mit einer weiteren Azokomponente, z. B. einer Naphtolsulfonsäure, zum Trisazofarbstoff, etwa

HOOC
HO—⟨⟩—N=N—⟨⟩—⟨⟩—N=N—⟨⟨⟩⟩—N=N—⟨⟨⟩⟩(OH)(SO$_3$Na),

entsprechend dem Symbol $R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^3 \rightarrow R^4$, kuppelt (Benzograu).

e) Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Trisazofarbstoffen ist gegeben durch vereinte Anwendung der (auf S. 121f. unter 2 und 3 beschriebenen) Methoden zur Erzeugung primärer Disazofarbstoffe. Man verfährt z. B. folgendermaßen: 1,8,3,6-Aminonaphtoldisulfonsäure wird zuerst sauer mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kombiniert: $R^1 \cdot N_2 \cdot R^2$. Andererseits stellt man aus Benzidin (tetrazotiert) und 1 Molekül Salicylsäure den Zwischenkörper

HOOC
HO—⟨⟩—N=N—⟨⟩—⟨⟩—N≡N
                                    Cl

mit dem Symbol $Cl \cdot N_2 \cdot R^3 \cdot N_2 \cdot R^4$ her und vereinigt denselben in alkalischer Lösung mit dem Monoazofarbstoff $R^1 \cdot N_2 \cdot R^2$ aus der 1,8,3,6-Säure zu dem Trisazofarbstoff Diamingrün G

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{HOOC}{HO}\!\!>C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \frac{HO\diagdown}{NaO_3S\diagup}C_{10}H_2 \frac{\diagup NH_2}{\diagdown SO_3Na} N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \text{ oder}$$

HOOC   HO NH$_2$
HO—⟨⟩—N$_2$—⟨⟩—⟨⟩—N$_2$—⟨⟨⟩⟩—N$_2$—⟨⟩—NO$_2$,
                                        NaO$_3$S—   —SO$_3$Na

mit dem Symbol $R^4 \cdot N_2 \cdot R^3 \cdot N_2 \cdot R^1 \cdot N_2 \cdot R^2$ oder $R^4 \leftarrow R^3 \rightarrow R^2 \leftarrow R^1$.

Eine Abart f) dieser Methode gewährt die Möglichkeit von primären Disazofarbstoffen wie Naphtolblauschwarz (s. S. 147 f.) zu Trisazofarbstoffen zu gelangen. Das Verfahren läßt sich durch die folgenden Symbole andeuten:

$$R^3 \rightarrow R^2 \leftarrow R^1 \cdot NO_2 \text{ (bzw. } R^3 \rightarrow R^2 \leftarrow R^1 \cdot NH \cdot COCH_3) \longrightarrow$$

$$R^3 \rightarrow R^2 \leftarrow R^1 \cdot NH_2 \longrightarrow R^3 \rightarrow R^2 \leftarrow R^1 \cdot \underset{\substack{|\\ Cl}}{N}:N \longrightarrow R^3 \rightarrow R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^4.$$

Wie man sieht, wird hierbei durch Reduktion einer Nitrogruppe bzw. durch Verseifung einer vorher inaktiven Acetyl-Aminogruppe eine diazotierbare Aminogruppe erzeugt, die die weitere Kupplung des Dis- zum Trisazofarbstoff ermöglicht.

Einen Überblick über die hier besprochenen, noch zahlreicher weiterer Variationen fähigen Methoden gewährt folgende Zusammenstellung von Symbolen:

I. Für Monoazofarbstoffe: $R^1 \rightarrow R^2$.

II. Für Disazofarbstoffe: 1) $R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^3$ 2) $R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^3$ 3) $R^1 \rightarrow R^2 \leftarrow R^3$.

III. Für Trisazofarbstoffe: 1) $R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^3 \rightarrow R^4$ 2) $R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^3 \leftarrow R^4$ 3) $R^3 \leftarrow R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^4$ 4) $R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^3 \rightarrow R^4$ 5) $R^4 \leftarrow R^3 \rightarrow R^2 \leftarrow R^1$ 6) $R^3 \rightarrow R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^4$.

Ganz analog gestaltet sich die Darstellung der Tetrakis-, Pentakis- usw. Azofarbstoffe; allerdings nimmt auch die Mannigfaltigkeit der Methoden zu.

Gewisse Tetrakis-Azofarbstoffe sind für die Baumwollfärberei insofern von Bedeutung geworden, als dieselben, erst auf der Faser aus Disazofarbstoffen „entwickelt“, sehr waschechte Färbungen zu liefern vermögen. Diese Art der Färberei hat in der letzten Zeit einiges von ihrer Wichtigkeit eingebüßt infolge der steigenden Verwendung der sog. Schwefelfarbstoffe für die Baumwollechtfärberei. Als weiter zu entwickelnde Farbstoffe kommen vor allem in Betracht die primären Disazofarbstoffe aus 1 Mol. eines p-Diamins und 2 Mol. solcher Azokomponenten, welche die Aminogruppe im „anderen Kern“ enthalten (s. oben), so z. B. der Farbstoff Diaminschwarz aus Benzidin (tetrazotiert) + 2 Mol. 2,8,6-Aminonaphtolsulfonsäure (γ-Säure), alkalisch kombiniert, von der Formel

$$H_2N-C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)-N_2-C_6H_4-C_6H_4-N_2-C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)-NH_2.$$

Als solcher auf Baumwolle gefärbt liefert er unansehnliche Töne; durch Diazotieren beider Aminogruppen auf der Faser und Kombinieren mit verschiedenen Entwicklern (2 Mol.) zu Tetrakis-Azofarbstoffen

werden sehr wertvolle schwarze Färbungen erhalten. Bei Verwendung solcher Entwickler, die, wie z. B. Resorcin und Metaphenylendiamin, mit 2 Mol. Diazoverbindung reagieren, können diese Tetrakis- leicht in Hexakis-Azofarbstoffe übergeführt werden. Das Symbol für einen solchen symmetrischen Hexakis-Azofarbstoff aus den Komponenten R^1 = Benzidin (tetrazotiert) + $2R^2$ = 2 Mol. γ-Säure (nach der Kupplung diazotiert) + $2R^3$ = 2 Mol. Metaphenylendiamin + $2R^4$ = 2 Mol. p-Nitranilin (diazotiert) wäre z. B. $R^4 \rightarrow R^3 \leftarrow R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^3 \leftarrow R^4$.

Jedoch nicht nur hinsichtlich solcher verwickelt gebauter Poly-Azofarbstoffe, sondern auch für einfachere Mono- und Disazofarbstoffe hat die Entwicklung auf der Faser Bedeutung erlangt. (Näheres siehe in dem Kapitel über Entwicklung von Farbstoffen auf der Faser.)

Zu großer Bedeutung für die Wollfärberei sind die beizenziehenden Azofarbstoffe gelangt; im weiteren Sinne sind zu diesen zu rechnen einerseits diejenigen Azofarbstoffe, die als solche direkt auf Beizen ziehen; andererseits aber auch diejenigen, die durch Nachbehandlung auf der Faser die Fähigkeit erlangen, mit Metalloxyden lackartige Verbindungen einzugehen. Über die Nachbehandlung siehe Näheres auf S. 303 f.

Als Beispiele seien hier zwei Farbstoffe (ein Mono- und ein Disazofarbstoff) aus der Klasse der sogenannten o-Oxy-Azofarbstoffe genannt, die durch Nachbehandlung mit Bichromat und Schwefelsäure ein schönes Schwarz auf Wolle entstehen lassen: Salicinschwarz U (I) und Palatinchromschwarz (II = Säurealizarinschwarz SE):

N=N, –OH, HO–, SO_3Na

I

N=N, –ON, OH, N=N, HO–, SO_3Na

II

Salicinschwarz U entsteht aus 1-Diazo-2-Naphtol-4-sulfonsäure und 1 Mol. β-Naphtol; Palatinchromschwarz aus 2,6-Tetrazophenol-p-sulfonsäure und 2 Mol. β-Naphtol.

Eine übersichtliche Einteilung der Azofarbstoffe ergibt sich aus dem folgenden Schema:

Azofarbstoffe.

I. Monoazofarbstoffe.

1. Amino-Azofarbstoffe.
2. Oxy-Azofarbstoffe.
3. Peri-Dioxynaphtalin-Azofarbstoffe.
4. Oxy-Carbonsäure-Azofarbstoffe.

II. Disazofarbstoffe.

1. Primäre Disazofarbstoffe aus Monoazofarbstoffen $R^2 \rightarrow R^1 \leftarrow R^3$.
2. Primäre Disazofarbstoffe aus p-Diaminen $R^2 \leftarrow R^1 \rightarrow R^3$.
3. Sekundäre Disazofarbstoffe aus Aminoazoverbindungen $R^1 \rightarrow R^2 \rightarrow R^3$.

III. Polyazofarbstoffe.

(Tris-, Tetrakis- usw. -Azofarbstoffe.)

Bezüglich der färbereitechnischen Verwendung der verschiedenen Farbstoffgruppen sei hier vorläufig kurz folgendes bemerkt: Die Monoazofarbstoffe in Gruppe 1 und 2 bilden die umfangreiche Klasse der Säurefarbstoffe, die als billige, wenn auch weniger echte, orange und rote (Ponceau, Bordeaux) Farbstoffe vor allem für die Färberei der tierischen Faser (Wolle und Seide) in Betracht kommen. (Über die besondere Stellung der o-Oxyazofarbstoffe siehe Näheres auf S. 139, 304 und 330 ff.)

Die Monoazofarbstoffe (I, 3) aus Peridioxyverbindungen der Naphtalinreihe dienen zur Erzeugung der licht- und walkechten Beizenfärbungen auf Wolle, in der Regel mittels Nachchromierung nach dem Einbadverfahren (s. o). Die Carbonsäure- (Salicylsäure-) Monoazofarbstoffe der Gruppe I, 4 haben fast nur für die chromgebeizte Faser Bedeutung, bzw. für die Bildung von Chromlacken beim Zeugdruck. Von den Disazofarbstoffen finden vor allem die primären aus Monoazofarbstoffen (Gruppe II, 1) und die sekundären aus Aminoazoverbindungen (Gruppe II, 3) als Schwarzmarken die ausgedehnteste Verwendung (solche, die 3 Naphtalinkerne enthalten). Diejenigen sekundären Disazofarbstoffe, die Benzolkerne enthalten, weisen lichtere Töne (Scharlach für Wolle und Seide) auf und haben früher auch zu, allerdings nicht sonderlich echten, Färbungen auf Baumwolle gedient. Die primären Disazofarbstoffe aus p-Diaminen (Gruppe II, 2) stellen die wichtige Klasse der substantiven oder Salzfarben für Baumwolle dar; einzelne eignen sich auch zum Färben der Wolle bzw. Halbwolle (Wolle + Baumwolle). Die Polyazofarbstoffe endlich kommen fast ausschließlich für die Baumwollechtfärberei in Betracht.

I. Monoazofarbstoffe.

1. Amino-Monoazofarbstoffe.

Die Farbstoffe dieser Gruppe variieren sehr wesentlich hinsichtlich ihres Farbentones und ihres Verhaltens beim Färben je nach der Anzahl, Art und Stellung der auxochromen Gruppen und je nach der

Beschaffenheit der aromatischen Kerne, welche durch die Azogruppe miteinander verknüpft sind. Der einfachste Aminomonoazofarbstoff, das Aminoazobenzolchlorhydrat (s. S. 133f.) ist in Wasser sehr schwer löslich, offenbar infolge der mangelnden Basizität der Aminogruppe, während die Aminoazofarbstoffe mit zwei oder mehr auxochromen Gruppen, z. B. Chrysoidin (s. S. 132f.), eine erheblich größere Löslichkeit in Wasser aufweisen. Zum Färben der Wolle ist in der Regel aber eine gewisse Wasserlöslichkeit erforderlich, welche den an sich unlöslichen oder schwerlöslichen Farbstoffen durch Sulfonierung erteilt wird. So entsteht z. B. aus dem eben genannten Aminoazobenzol die in Wasser leicht lösliche Aminoazobenzoldisulfonsäure, die als Dinatriumsalz das sog. Echtgelb des Handels bildet.

Welche Verschiebung der Farbenton beim Ersatz eines Benzol- durch einen Naphtalin-Kern erfährt, ersieht man am Beispiel des Orange II und des Echtrot A. Orange II ist der Farbstoff aus Sulfanilsäure (diazotiert) + β-Naphtol, während Echtrot A aus Naphthionsäure (diazotiert) + β-Naphtol erhalten wird.:

N═N—C₆H₄—SO_3Na (OH) — Orange II

N═N—C₁₀H₆—SO_3Na (OH) — Echtrot A.

Der erstere Farbstoff färbt, wie sein Name besagt, orange, der letztere dagegen ein ausgesprochenes Rot.

Neben der Formel $R \cdot N:N \cdot R \cdot NH_2$ kommt auch noch die Hydrazonformel $R \cdot NH \cdot N:R:NH$ in Betracht, jedoch dürfte ihre Berechtigung für p-Aminoazofarbstoffe sehr fraglich sein, während sie für o-Aminoazofarbstoffe im Hinblick auf deren chemisches Verhalten einen größeren Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt, also z. B.

H_3C—(ring)(=NH)—$N—NH \cdot C_6N_5$ neben H_3C—(ring)(NH_2)—$N{=}N \cdot C_6H_5$.

Über die Darstellung der Amino-Monoazofarbstoffe aus einer Diazokomponente $R \cdot \overset{Cl}{N}:N$ durch Kupplung mit einem Amin $R' \cdot NH_2$ und über die in zahlreichen Fällen, besonders bei Monoaminen der Benzolreihe, beobachtete Bildung von Zwischenprodukten, den Diazoaminoverbindungen, die durch Umlagerung in die Aminoazoverbindungen übergehen: $R \cdot N:N \cdot NH \cdot R' \longrightarrow R \cdot N:N \cdot R' \cdot NH_2$ ist bereits in der Einleitung das Wesentlichste mitgeteilt worden (s. S. 118f.). Ergänzend sei hier noch bemerkt, daß das bei der Diazotierung ver-

wendete überschüssige HNO_2 bei der Kombination in saurer Lösung einen störenden Einfluß auf die Farbstoffbildung auszuüben vermag. Denn soll z. B. die Diazoverbindung $R \cdot N_2 \cdot Cl$ auf das Amin $R' \cdot NH_2$ einwirken, und enthält die Diazoverbindung überschüssige HNO_2, so sind die Bedingungen dafür gegeben, daß neben der Hauptreaktion:

$$R \cdot N_2 \cdot Cl + R' \cdot NH_2 \longrightarrow R \cdot N_2 \cdot R' \cdot NH_2$$

eine Nebenreaktion stattfindet, nämlich:

$$R' \cdot NH_2 + HNO_2 \rightarrow R' \cdot N_2 \cdot Cl \text{ u. } R' \cdot N_2 \cdot Cl + R' \cdot NH_2 \rightarrow R' \cdot N_2 \cdot R' \cdot NH_2 .$$

Statt eines einheitlichen Farbstoffes $R \cdot N_2 \cdot R' \cdot NH_2$ erhält man also ein Gemisch aus jenem und dem Nebenprodukt $R' \cdot N_2 \cdot R' \cdot NH_2$. Es ist also schon bei der Darstellung der Diazoverbindungen, die in (mineral- oder essig-)saurer Lösung gekuppelt werden sollen, auf eine möglichst genaue Einhaltung des molekularen Verhältnisses zwischen Amin und Nitrit zu achten.

Auffällig ist die weitgehende Veränderung, die solche Azokomponenten wie Anilin oder Toluidin durch den Eintritt einer zweiten Aminogruppe in den Kern — in m-Stellung zur bereits vorhandenen — erfahren. Die so entstehenden m-Diamine, wie m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin,

H_2N, NH_2 und H_2N, NH_2, CH_3 ,

sind nämlich leicht kuppelnde Azokomponenten und gehören sogar zu den Verbindungen, die, wie bereits an anderer Stelle bemerkt (s. S. 91 f.), eine starke Neigung zeigen, nicht nur mit einem Molekül:

$$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_5 \longrightarrow H_2N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N_2 \cdot C_6H_5 + HCl,$$

sondern unter gewissen Bedingungen mit zwei Molekülen Diazoverbindung zu kuppeln:

$$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2\,Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 + 2\,HCl .$$

In solchen Fällen, in denen die Entstehung eines Monoazofarbstoffes gewünscht wird, ist daher die Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln erforderlich, wenn die Farbstoffbildung einen einheitlichen Verlauf nehmen soll (vgl. auch S. 144). Ein einfaches, in zahlreichen Fällen anwendbares Mittel zur Erreichung dieses Zweckes besteht darin, daß man die Diazokomponente (1 Mol.) nur langsam, in dem Maße, wie

sie verbraucht wird, zu der Azokomponente (gleichfalls 1 Mol.) hinzugibt. Dadurch, daß letztere im Reaktionsgemisch, wie leicht einzusehen, stets im Überschuß vorhanden ist, wird die Bildung des Disazofarbstoffes unmöglich gemacht oder wenigstens erschwert. Ein einigermaßen befriedigender Erfolg jedoch läßt sich mit dieser Maßregel nur dann erzielen, wenn die Azokomponente selbst leicht, der Monoazofarbstoff hingegen schwer löslich oder ganz unlöslich in Wasser und daher wenig reaktionsfähig ist. Aber auch selbst dann, wenn diese Bedingungen erfüllt sind, ist es notwendig, durch sehr energisches Rühren der zum Schluß der Monoazofarbstoffbildung eintretenden Möglichkeit vorzubeugen, daß an einzelnen Stellen das molekulare Verhältnis der Diazo- zur Azokomponente sich zu ungunsten der letzteren verschiebt. Die Anwendung eines anderen und sicheren Mittels beruht auf der Tatsache, daß die Disazofarbstoffbildung in der Regel eine starke Verzögerung erfährt, wenn man in mineralsaurer Lösung arbeitet. Daß Mineralsäuren selbst in verhältnismäßig geringen Konzentrationen eine reaktionsverzögernde Wirkung ausüben, wurde bereits früher (auf Seite 91) erwähnt. Man hat es also durch Auswahl der passenden Acidität in der Hand, die Farbstoffbildung nach Belieben rasch oder langsam vor sich gehen zu lassen, und man verfährt, um ohne längere Vorversuche die richtigen Reaktionsbedingungen zu treffen, sehr einfach in folgender Weise: Handelt es sich z. B. um die Darstellung des Chrysoïdins, des Monoazofarbstoffes aus 1 Mol. m-Phenylendiamin und 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid (s. S. 132), so bringt man die beiden Farbstoffkomponenten, im annähernd molekularen Verhältnis von 1 : 1,05 (d. h. etwa 5% m-Phenylendiamin im Überschuß), ihrem ganzen beiderseitigen Betrage nach zusammen, und zwar bei einer Acidität, die nicht nur die Disazofarbstoffbildung vollkommen ausschließt, sondern selbst den Monoazofarbstoff zunächst nur in geringen Mengen entstehen läßt. Hierzu genügt, falls man das m-Phenylendiamin als Chlorhydrat verwendet, bereits die verhältnismäßig sehr geringe Konzentration der von der Diazotierung des Anilins herrührenden Salzsäure. Zu der mineralsauren Mischung läßt man nun ganz langsam unter Umrühren eine verdünnte, etwa normale Na-Acetatlösung zutropfen, welche die kupplungshemmende Salzsäure bindet und auf diese Weise die Bedingungen für die Bildung des Aminoazofarbstoffes herstellt. Durch fortgesetzte Tüpfelproben auf Fließpapier überzeugt man sich von dem jeweiligen Stand der Kupplung. Sehr charakteristisch ist im vorliegenden Falle das Aussehen dieser Tüpfelproben: die erste Probe, kurz nach dem Zusammengießen der Farbstoffkomponenten, zeigt einen hellen, nur wenig Farbstoff enthaltenden Fleck, der um-

geben ist von einem anfänglich farblosen Auslauf; um diesen bildet sich alsbald aber eine orange gefärbte Zone von Chrysoïdin. Gerade diese an der äußeren Peripherie des farblosen Auslaufes auftretende gefärbte Zone ist eine typische Erscheinung in allen denjenigen Fällen, in denen infolge zu großer Acidität der Lösung die Farbstoffbildung in der Reaktionsmasse selbst noch nicht zustande gekommen ist, während infolge der sozusagen neutralisierenden Wirkung des Fließpapieres (die wahrscheinlich auf einer unterschiedlichen Adsorptionsfähigkeit des Papiers gegenüber den verschiedenen, in der wäßrigen Lösung enthaltenen Verbindungen beruht — wobei die Salzsäure anscheinend also rascher adsorbiert wird als die Farbstoffkomponenten) in der Tüpfelprobe sich die geeigneten Bedingungen für die Farbstoffbildung allmählich herstellen. In dem Maße, wie das Acetat zutropft, verringert sich die farblose Zone und verschwindet schließlich ganz; doch bleibt die um den Kern der Tüpfelprobe sich bildende orange gefärbte Zone an ihrer äußeren Peripherie immer noch merklich intensiver gefärbt als innen. Durch diese Erscheinung wird angezeigt, daß die Farbstoffbildung infolge der noch vorhandenen Acidität der Lösung noch nicht beendigt ist, was sowohl daraus erkannt werden kann, daß beim Betüpfeln der frischen Probe mit R-Salzlösung der gelbrote R-Salzfarbstoff entsteht, als auch daran, daß beim Bestreichen einer Probe mit Acetatlösung die Chrysoïdinbildung verstärkt wird. Zweckmäßig läßt man zur Reaktionsmischung von der Acetatlösung nur so viel zufließen, daß die salzsaure Reaktion eben noch erhalten bleibt, also Kongopapier noch schwach gebläut wird. Die Farbstoffbildung ist vollendet, wenn sich Benzoldiazoniumchlorid durch R-Salzlösung nicht mehr nachweisen läßt, während vom m-Phenylendiamin ein deutlich erkennbarer Überschuß bis zum Schluß vorhanden sein soll, was durch Tüpfeln sorgfältig festzustellen ist.

In solchen Fällen, in denen die Azokomponente in Wasser schwer löslich ist, wie z. B. Diphenylamin, wendet man vielfach Alkohol oder dgl. als Lösungsmittel an. Unbedingt erforderlich ist dies jedoch nicht, besonders dann nicht, wenn der durch Kombination entstehende Azofarbstoff in Wasser löslich ist. Denn bei der beträchtlichen Energie, mit der sich der Kupplungsvorgang vollzieht, tritt allmählich die gesamte Menge der schwerlöslichen Komponente in Reaktion, zumal dann, wenn durch kräftiges Rühren für ihre möglichst feine Verteilung Sorge getragen wird.

Ein auch in anderer Richtung lehrreiches Beispiel von der Verschiedenheit der Geschwindigkeiten, mit denen sich zwei anscheinend gleich rasch verlaufende Reaktionen vollziehen, bietet die unten

beschriebene Darstellung des *Helianthins*. Bei der Einwirkung von $NaNO_2$ auf die Mischung von Sulfanilsäure und Dimethylanilin, die als sulfanilsaures Dimethylanilin in Lösung gehen, könnte man annehmen, daß die infolge der Wechselwirkung zwischen Sulfanilsäure und $NaNO_2$ in Freiheit gesetzte HNO_2 nach einem gewissen *Verteilungsmodus auf beide Komponenten gleichzeitig* einwirken würde. Dies ist jedoch, wie der Versuch lehrt, keineswegs der Fall; sondern die HNO_2 reagiert fast ganz ausschließlich mit der Sulfanilsäure und führt diese dadurch in diazosulfanilsaures Natron $NaO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OH$ über, das nun seinerseits mit dem Dimethylanilin unter Bildung des *Helianthin* genannten Azofarbstoffes $NaO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ zusammentritt.

Dieser lehrreiche Versuch macht es auch leicht begreiflich, warum bei der Einwirkung einer Diazoverbindung auf zwei hinsichtlich ihrer Kupplungsenergie verschiedene Azokomponenten zunächst *fast ausschließlich* die leichter kuppelnde Azokomponente in Reaktion tritt und erst später, wenn sie verschwunden ist, bei weiterer Zugabe der Diazoverbindung die schwerer kuppelnde, eine Erscheinung, die, wie auf Seite 34f. erläutert, die Trennung isomerer Naphtolsulfonsäuren (z. B. 2,6 und 2,8) ermöglicht.

Übungsbeispiele.

1. Chrysoïdin, $(H_2N)_2 > C_6H_3—N_2 \cdot C_6H_5$

oder H_2N, NH_2, $N{=}N \cdot$.

Ausgangsmaterial: 20 g Anilin, 25 g m-Phenylendiamin.

Hilfsstoffe: 63 g konzentrierte HCl (D 1,19), 500 g Eis, 14,8 g $NaNO_2$ (100 %ig) oder entsprechende Mengen technischen Nitrits, 250 ccm HCl (10 %ig), normale Acetatlösung, festes NaCl.

Darstellung. 20 g Anilin werden in einer Mischung von 63 g konzentrierter HCl (D 1,19) und 1500 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wird durch Zugabe von 500 g Eis gekühlt, worauf man die Lösung von 14,8 g $NaNO_2$ (100 %ig) in 1 l Wasser unter Umrühren mit der Vorsicht zufließen läßt, daß die untere Mündung des Tropftrichters in die Flüssigkeit eintaucht. Die so bereitete Diazolösung läßt man nun in die Lösung von 25 g reinem m-Phenylendiamin in 250 ccm 10 %iger HCl (oder von 39 g m-Phenylendiamindichlorhydrat in 250 ccm Wasser) einlaufen. Die Flüssigkeit färbt sich schwach rotorange und scheidet nur geringe Mengen Farbstoff ab. Nach etwa einviertelstündigem Umrühren läßt man langsam tropfen-

weise verdünnte, etwa normale Na-Acetatlösung zulaufen, worauf sofort eine reichlichere Farbstoffbildung eintritt. Man läßt nicht mehr Acetat zulaufen, als zur Bindung der überschüssigen HCl erforderlich ist. Zum Schluß soll die Reaktion nur ganz schwach mineralsauer sein. Ist die Farbstoffbildung beendigt, was nach etwa 1—2 stündigem Rühren der Fall zu sein pflegt und am Verschwinden der Diazoverbindung leicht (mittels R-Salzlösung) zu erkennen ist, so wird das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt und nach eingetretener Lösung durch ein Faltenfilter filtriert. Das Filtrat erhitzt man nach Zusatz von etwa 250 g festem NaCl auf dem Wasserbade so lange (etwa 24 Stunden), bis der anfangs gallertartige Farbstoffniederschlag ein schönes, kristallinisches Aussehen angenommen hat. Alsdann wird abgesaugt, eventuell ausgeschiedenes Kochsalz mit kaltem Wasser vorsichtig gelöst und der Farbstoff schließlich getrocknet.

Eigenschaften. Das Chrysoïdin stellt wohlausgebildete, dunkle, stahlblau glänzende Kristalle dar. Die aus der orangeroten wäßrigen Lösung des Farbstoffes mit Alkali gefällte Base kristallisiert aus heißem Wasser in gelben Nadeln vom Fp. 117,5°. Auf Zusatz eines großen Säureüberschusses nimmt die Lösung unter Bildung der zweifach sauren Salze karminrote Färbung an. In saurer Lösung wird das Chrysoïdin durch Zinkstaub entfärbt, wobei es in Anilin und 1,2,4-Triaminobenzol gespalten wird:

$$(H_2N)_2C_6H_3\text{—}N{=}N\cdot C_6H_5 + H_4 \longrightarrow (H_2N)_2C_6H_3\text{—}NH_2 + H_2N\cdot C_6H_5 .$$

Literatur: Hofmann, Ber. **10**, 213 (1877); Witt, Ber. **10**, 350, 654 (1877); Griess, Ber. **10**, 388 (1877); siehe ferner Schultz-Julius, Tabellen Nr. 17.

2. Säuregelb.

$$NaO_3S\text{—}C_6H_4\text{—}N:N\text{—}C_6H_3(SO_3Na)\text{—}NH_2 .$$

Ausgangsmaterial: 65 g salzsaures Anilin, 250 g Anilin.

Hilfsstoffe: 24,5 g $NaNO_2$ 100%ig, HCl (D ca. 1,1), verdünnte HCl, 80 g Oleum von 25% SO_3, 250 g Eis, Soda.

Darstellung: a) Aminoazobenzol. In die Lösung von 65 g salzsaurem Anilin in 250 g Anilin läßt man bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren die Lösung von 24,5 g $NaNO_2$ (100%ig) in 50 ccm Wasser zutropfen. Die Masse läßt man so lange (durchschnittlich 12 Stunden) weiterrühren, bis eine mit Salzsäure übersättigte Probe beim Erwärmen keinen Stickstoff mehr entwickelt,

d. h. bis die Diazoaminoverbindung verschwunden ist. Das Reaktionsprodukt wird alsdann mit einer zur Bindung des Aminoazobenzols und des überschüssigen Anilins ausreichenden Menge starker Salzsäure (D ca. 1,1) versetzt, wobei man die Temperatur 70° nicht übersteigen läßt. Beim Erkalten scheidet sich die nahezu theoretische Menge reinen Aminoazobenzolchlorhydrats ab, welches scharf abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen wird. Die mit Alkali daraus in Freiheit gesetzte Base kristallisiert aus verdünntem Alkohol in bräunlichgelben Nadeln vom Fp. 126°.

b) Aminoazobenzoldisulfonsäure. 20 g fein gepulvertes salzsaures Aminoazobenzol werden, unter äußerer Kühlung mit Eis und unter beständigem Rühren, allmählich in 80 g rauchende Schwefelsäure von 25 % SO_3-Gehalt eingetragen. Darauf wird die gelbbraune Lösung im Wasserbade unter Rühren und bei 70° Innentemperatur so lange erwärmt, bis sich eine Probe in warmem Wasser klar löst. Dies ist nach etwa einer Stunde der Fall. Die Sulfonierungsschmelze wird alsdann auf 250 g zerkleinertes Eis ausgeleert. Der aus violett schimmernden roten Nadeln bestehende Niederschlag wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

c) Säuregelb. Die Azodisulfonsäure wird in heißem Wasser suspendiert und mit calcinierter Soda möglichst genau neutralisiert (Brillantgelbpapier soll sich gerade röten). Die dunkelgelbe Lösung wird filtriert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird im Exsiccator weiter getrocknet und schließlich zu einem gelben Pulver zerrieben.

Eigenschaften. Die mit Ammoniak versetzte gelbe Lösung des Farbstoffes wird durch Zinkstaub in der Kälte vorübergehend entfärbt (Hydrazoverbindung). Das Filtrat färbt sich an der Luft wieder gelblich und wird auf Zusatz von Salzsäure zunächst intensiv gelb, dann lachsrot. Diese saure Lösung wird durch Zinkstaub dauernd entfärbt, infolge Spaltung des Azofarbstoffes in Sulfanilsäure und p-Phenylendiaminsulfonsäure:

$$NaO_3S-C_6H_4-N:N-C_6H_3(SO_3Na)-NH_2 + H_4 \rightarrow NaO_3S-C_6H_4-NH_2 + H_2N-C_6H_3(SO_3Na)-NH_2 .$$

Literatur: Griess, Ber. **15**, 2185 (1882); Eger, Ber. **22**, 847 (1889); Friedländer **1**, 439; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 94.

3. Diphenylaminorange.

$$NaO_3S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-NH-C_6H_5 .$$

Ausgangsmaterialien: 23 g sulfanilsaures Na, 17,5 g Diphenylamin.

Hilfsstoffe: 6,9 g $NaNO_2$ 100 %ig, 17 g konzentrierte H_2SO_4.

Darstellung. 23 g sulfanilsaures Na und 6,9 g $NaNO_2$ (100 %ig) werden in 120 ccm Wasser gelöst. Die mit Eis gekühlte Lösung wird in die eiskalte Mischung von 17 g konzentrierter H_2SO_4 und 100 ccm Wasser eingerührt. Die so erhaltene Lösung bzw. Suspension von Diazosulfanilsäure wird in einer 1 l fassenden Stöpselflasche mit der Suspension von 17,5 g feinst gepulvertem Diphenylamin in 250 ccm Wasser gemischt und im Schüttelapparat 12 Stunden hindurch geschüttelt. Das anfangs hellgelbe Gemisch färbt sich allmählich rötlich und besteht schließlich aus einer Suspension blauvioletter Nadeln. Diese werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur Darstellung des ziemlich schwer löslichen Na-Salzes wird die Sulfonsäure zunächst in das lösliche Ammonsalz übergeführt und dessen Lösung weiterhin mit Soda oder Ätznatron behandelt. Zu dem Zwecke suspendiert man die freie Sulfonsäure in 50 ccm heißem Wasser und bringt sie durch Zugabe von Ammoniak in Lösung. Die Lösung wird durch ein angefeuchtetes Filter filtriert, nach Zugabe von 12 g calcinierter Soda etwa bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht und alsdann zur Kristallisation des Na-Salzes beiseite gestellt.

Eigenschaften. Die orangegelben Blättchen des Na-Salzes lösen sich in Wasser ziemlich schwer. Durch Zinkstaub wird die Lösung schon in der Kälte entfärbt. Das Filtrat färbt sich jedoch an der Luft gelb und wird auf Zusatz von Salzsäure erst orange, dann purpurrot (Bildung des Chlorhydrats der Azosulfonsäure). Die salzsaure Lösung wird durch Zinkstaub dauernd entfärbt (reduzierend gespalten!) unter Bildung von Sulfanilsäure und p-Aminodiphenylamin.

Literatur: WITT, Ber. **12**, 262; SCHULTZ-JULIUS, Tabellen Nr. 97.

4. Helianthin.

$$NaO_3S-\langle\ \ \rangle-N{=}N-\langle\ \ \rangle-N(CH_3)_2\ .$$

Ausgangsmaterial: 21 g freie Sulfanilsäure, 12 g Dimethylanilin.

Hilfsstoffe: 6,9 g $NaNO_2$ (100 %ig).

Darstellung. 21 g freie Sulfanilsäure werden einer Mischung von 12 g Dimethylanilin und 100 ccm Wasser zugesetzt. Beim Umschütteln entsteht eine klare Lösung. Diese wird der Lösung von 6,9 g Nitrit in 50 ccm Wasser zugefügt. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb und scheidet allmählich goldgelbe Blättchen von Helianthin ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Eigenschaften. Die mit Ammoniak versetzte, orangegelbe Lösung des Farbstoffes wird durch Zinkstaub in der Kälte entfärbt (Bildung

der Hydrazoverbindung). Das Filtrat färbt sich an der Luft wieder gelb und wird beim Übersättigen mit Salzsäure karminrot (Chlorhydrat der Azosulfonsäure). Diese saure Lösung wird durch Zinkstaub (infolge Spaltung!) dauernd entfärbt.

Literatur: Griess, Ber. **10**, 528 (1877); Möhlau, Ber. **17**, 1491 (1884); v. Walther, J. f. pr. Chem. (1908); Schultz-Julius, Tabellen Nr. 96.

2. Oxy-Monoazofarbstoffe.

Die Darstellung dieser Gruppe von Azofarbstoffen, entsprechend dem Schema:

$$R \cdot \overset{Cl}{\overset{|}{N}} \vdots N + R' \cdot OH \longrightarrow R \cdot N : N \cdot R' \cdot OH ,$$

bietet in der Regel weniger Schwierigkeiten als die Darstellung der Aminoazokörper. Sie erfolgt fast durchgehends, sofern es sich um Monooxyazofarbstoffe handelt, in Soda-, seltener, wie z. B. bei α- und β-Naphtol und Salicylsäure, in ätzalkalischer Lösung und verläuft, da der reaktionshemmende Einfluß der Säure fehlt, meist erheblich rascher. Ein weiterer Vorteil, den die Anwendung alkalischer Lösungen bietet, ist der, daß von der Diazotierung herrührendes überschüssiges HNO_2 unter diesen Umständen einen ähnlich störenden Einfluß, wie er bei der Aminoazofarbstoffdarstellung näher geschildert wurde (s. S. 129), nicht ausüben kann, da das entstehende $NaNO_2$ in alkalischer Lösung die Nitrosierung der Hydroxylverbindungen nicht zu bewirken vermag, die in saurer (auch essigsaurer) Lösung bekanntlich leicht eintritt:

$$\underset{\text{R-Säure}}{HO_3S{-}C_{10}H_4(OH){-}SO_3H} + HNO_2 \longrightarrow \underset{\text{Nitroso-R-Salz}}{HO_3S{-}C_{10}H_3(NO)(OH){-}SO_3H} + H_2O \, .$$

Die Anwendung eines geringen Überschusses an Nitrit, der sich bei der Diazotierung vielfach kaum vermeiden läßt, ist daher bei der Kupplung aromatischer Hydroxylverbindungen in alkalischer Lösung ziemlich unbedenklich.

Auf einen Umstand, der leicht übersehen wird, der trotzdem aber von großem, in manchen Fällen sogar von entscheidendem Einfluß auf den Verlauf der Farbstoffbildung sein kann (vgl. die Darstellung des Diaminschwarz und des Diaminvioletts auf Seite 129), sei im Anschluß hieran ausdrücklich aufmerksam gemacht. Obschon, wie aus den obigen Darlegungen hervorgeht, die Zugabe der Soda sehr häufig lediglich den Zweck hat, die sowohl von der Diazotierung

herrührende überschüssige als auch die während des Kupplungsvorganges sich neu bildende Mineralsäure zu binden und dadurch die mineralsaure Reaktion zum Verschwinden zu bringen, so gibt es doch zahlreiche Fälle, in denen nicht nur eine neutrale, sondern eine ausgesprochen alkalische, d. h. sodaalkalische Reaktion für die glatte und richtige Farbstoffbildung erforderlich ist. Angenommen, es handele sich bei der Darstellung eines Azofarbstoffes darum, ein Molekül HCl zu binden und gleichzeitig die wäßrige Lösung der Azokomponente während des Kupplungsvorganges dauernd sodaalkalisch zu erhalten. Dieser Forderung würde man nicht entsprechen, wenn man den Sodabedarf z. B. auf folgende Weise berechnen wollte: 1 Mol. HCl erfordert $^1/_2$ Mol. Soda, entsprechend der Gleichung $Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$; zur Herstellung ausgesprochen alkalischer Reaktion genügt ein Überschuß von 0,1 Mol. Soda; also sind im vorliegenden Falle anzuwenden: 0,5 + 0,1 = 0,6 Mol. Soda. Diese Rechnung ist unrichtig; denn werden 0,6 Mol. Soda und 1 Mol. HCl in Reaktion gesetzt, so gestaltet sich der Vorgang, wenn man von NaCl, CO_2 und H_2O absieht, folgendermaßen: 0,6 Mol. Soda + 0,6 Mol. HCl bilden 0,6 Mol. Bicarbonat, welches neutral reagiert. Die übrigen 0,4 Mol. HCl reagieren nun weiter mit den 0,6 Mol. Bicarbonat, und es bleiben übrig 0,2 Mol. Bicarbonat oder zusammengefaßt: 0,6 Mol. Soda + 1 Mol. HCl erzeugen nicht eine durch 0,1 Mol. Soda bedingte alkalische, sondern eine, den tatsächlich entstehenden 0,2 Mol. Bicarbonat entsprechende, absolut neutrale Reaktion. Hieraus geht hervor, daß man der oben gestellten Aufgabe nur dadurch gerecht werden kann, daß man auf 1 Mol. HCl etwa 1,1 Mol. Soda = etwa 116 g Na_2CO_3 anwendet (s. auch Kristallponceau 6 R auf Seite 141).

Die Verschiedenheit hinsichtlich der Kupplungsenergie bei R-Salz (2, 3, 6-Naphtoldisulfonsäure) einerseits und bei G-Salz (2, 6, 8-Naphtoldisulfonsäure) andererseits zeigt sich sehr deutlich bei der Darstellung des Kristallponceau genannten Farbstoffes aus α-Naphtylamin (diazotiert) + G-Salz gegenüber dem Ponceau 2R aus Metaxylidin (diazotiert) + R-Salz. Obwohl beide Male die Farbstoffdarstellung in Gegenwart ausreichender Mengen von Soda und mit etwa gleich energischen Diazokomponenten vor sich geht, so zeigt sich doch, daß das diazotierte α-Naphtylamin stundenlang neben dem G-Salz zu existieren vermag, während das Xylol-Diazoniumchlorid sehr bald mit dem R-Salz zusammentritt und daher nach kurzer Zeit nicht mehr nachzuweisen ist.

Daß die o-Oxyazofarbstoffe in der Regel eine größere technische Bedeutung besitzen als die isomeren p-Derivate, wurde bereits an

anderer Stelle (s. S. 119) bemerkt. Die beiden Reihen isomerer Farbstoffe, z. B. aus der 1, 4-Naphtolsulfonsäure einerseits und der 1, 6-Naphtolsulfonsäure andererseits, von denen die erstere in der 2-Stellung, also o-ständig, die andere in der 4-Stellung, also p-ständig zum Hydroxyl von der Diazogruppe substituiert wird, unterscheiden sich in ihrem rein chemischen Verhalten und im Zusammenhang damit auch in färberischer Beziehung sehr wesentlich voneinander hinsichtlich ihrer Alkalibeständigkeit derart, daß die Azofarbstoffe aus 1,4-Naphtolsulfonsäure und aus der sich analog verhaltenden 1,3- und 1,5-Naphtolsulfonsäure und ihren Derivaten mehrfach technische Verwendung gefunden haben, während dies von der 1, 6-(1, 7- und 1, 8-)Säure nicht zutrifft, ganz abgesehen davon, daß sie weniger leicht in reinem Zustande zugänglich ist. Aber auch die o-Oxyazofarbstoffe aus gewöhnlichen Diazokomponenten und Naphtolsulfonsäuren sind nicht als unter sich gleichwertig anzusehen; vielmehr kann man eine weitere Unterscheidung treffen je nachdem, ob es sich um Abkömmlinge des α- oder β-Naphtols handelt, d. h. um Farbstoffe von der Grundformel

1. OH, —N=N·R oder 2. N=N·R, —OH,

und zwar beruht diese Einteilung vor allem auf der unterschiedlichen Alkalibeständigkeit auch dieser o-Oxyazofarbstoffe, die den β-Naphtolazofarbstoffen in höherem Maße eigen ist als den Isomeren der α-Reihe. Es dürfte an dieser Stelle angezeigt sein, zum besseren Verständnis dieser und der nachfolgenden Ausführungen eine Einteilung der Oxyazofarbstoffe vorwegzunehmen, die nicht, wie die oben auf Seite 126 angegebene, vorwiegend auf rein chemischen Gesichtspunkten begründet ist, sondern mehr die färbereitechnische Verwendung der Farbstoffe berücksichtigt.

Übersicht über die Oxy-Monoazofarbstoffe.

1. Aus einfachen gewöhnlichen Diazokomponenten, wie Anilin, α-Naphtylamin und ihren Sulfonsäuren.

a) p-Oxyazofarbstoffe:

α) aus α-Naphtolsulfonsäuren (ohne große technische Bedeutung),

β) aus Phenolcarbonsäuren, inbesondere Salicylsäure (ziehen auf Metall- vor allem Chrombeizen; wertvoll).

b) o-Oxyazofarbstoffe:

α) aus α-Naphtolsulfonsäuren (technisch wertvoll, aber vielfach nicht sonderlich alkaliecht),

β) aus β-Naphtolsulfonsäuren (technisch sehr wertvoll, in großen Mengen für billige, weniger echte Wollfärbungen verwandt),

γ) aus β-Naphtolcarbonsäuren (ähnlich wie 1 a β, doch von wesentlich geringerer technischer Bedeutung und vorwiegend für Farblacke angewandt),

δ) aus peri-Dioxynaphtalinsulfonsäuren (ziehen auf Beizen; vor allem für die Nachbehandlung mit Metallsalzen von Bedeutung).

2. Aus o-Oxydiazoverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe (wertvoll vor allem als Einbadfarbstoffe).

Übungsbeispiele.

N=N–⬡–SO_3Na

1. **β-Naphtolorange:** (Naphtalinring mit –OH) .

Ausgangsmaterial: 23 g sulfanilsaures Na, 16,5 g β-Naphtol.

Hilfsstoffe: 6,9 g $NaNO_2$ (100 %ig), Eis, 17 g konzentrierte H_2SO_4, 20 g festes NaOH.

Darstellung. 23 g sulfanilsaures Na (100 %ig = $^1/_{10}$ Mol.) und 6,9 g Natriumnitrit (100 %ig) werden in 120 ccm Wasser gelöst. Die mit Eis gekühlte Lösung wird in die abgekühlte Mischung von 17 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser eingerührt; der entstandene Kristallbrei von Diazosulfanilsäure wird unter Rühren einer Lösung von 16,5 g β-Naphtol in 20 g festem Ätznatron und 250 ccm Wasser hinzugefügt. Nach einiger Zeit kristallisiert aus der orangen Lösung der Farbstoff in Blättchen aus. Er wird durch Erwärmen in Lösung gebracht, filtriert und aus dem Filtrat durch gesättigte Kochsalzlösung ausgesalzen.

Eigenschaften. Orangerotes Pulver, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit karminroter Farbe löst.

Literatur: Hofmann, Ber. **10**, 1378 (1877); Griess, Ber. **11**, 2198 (1878); von Miller, Ber. **13**, 268 (1880). Vgl. Schultz-Julius, Tabellen Nr. 103.

N=N–(Naphtalinring)–SO_3Na

2. **Echtrot A:** (Naphtalinring mit –OH) .

Ausgangsmaterial: 32 g Naphthionat 70 %ig, 15 g β-Naphtol.

Hilfsstoffe: 6,9 g $NaNO_2$ (100 %ig), Eis, 15 g konzentrierte H_2SO_4, 30 g NaOH-Lösung von 40° Bé.

Darstellung. 32 g Naphthionat

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{ll} NH_2 & (1) \\ SO_3Na & (4) \end{array}\right. + 4\,H_2O\,,$$

enthaltend 70 % freie Säure, und 6,9 g Nitrit (100 %ig) werden in 300 ccm Wasser gelöst. Die gut gekühlte Lösung wird in die eiskalte Mischung von 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 g Wasser langsam eingerührt, wobei sich der größte Teil der Diazoverbindung in hellgelben Kristallen abscheidet. Das Reaktionsgemisch gibt man nach beendigter Diazotierung der Lösung von 15 g β-Naphtol in 30 g Na-Lauge von 40° Bé unter Umrühren zu. Es scheidet sich ein dunkelroter Kristallbrei aus, welcher nach Zugabe des gleichen Volumens Wasser durch Erhitzen in Lösung gebracht wird. Die filtrierte Lösung setzt beim langsamen Erkalten einen Farbstoff in Kristallen ab, welcher abgesaugt und auf Ton getrocknet wird.

Eigenschaften. Braunrotes Pulver. Die heiße, wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure braune Nadeln der freien Sulfonsäure ab. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

Literatur: Friedländer **1**, 377; Griess, Ber. **11**, 2199 (1878); Schultz-Julius, Tab. Nr. 121.

3. Ponceau 2 R:

N=N–$C_6H_3(CH_3)_2$ (–CH_3, CH_3), OH, NaO_3S, SO_3Na (Naphthalinkern)

Ausgangsmaterial: 12 g m-Xylidin, $^1/_{10}$ Mol. R-Salz = 34,8 g 100 %ig.

Hilfsstoffe: 25 g konzentrierte HCl (D 1,19), 6,9 g $NaNO_2$ 100 %ig, Eis, 12 g calcinierte Soda, festes NaCl.

Darstellung. 12 g m-Xylidin werden in einer Mischung von 25 g konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1,19) und 500 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wird bei 0 bis +5° mit der Lösung von 6,9 g Nitrit 100 %ig in 100 ccm Wasser allmählich vereinigt. Die so erhaltene Diazolösung läßt man dann unter Umrühren in die Lösung von $^1/_{10}$ Mol. R-Salz und 12 g calcinierter Soda in 500 ccm Wasser einlaufen. Nach beendigter Farbstoffbildung erhitzt man die filtrierte, scharlachrote Lösung zum Sieden und rührt bis zur beginnenden Ausscheidung feingepulvertes Kochsalz ein. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Farbstoff wird scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Rotes Pulver, in konzentrierter Schwefelsäure mit karminroter Farbe löslich.

Literatur: Friedländer **1**, 377; Witt, Ber. **21**, 3479 (1888); Schultz-Julius, Tab. Nr. 61.

4. Krystallponceau 6 R: NaO_3S N=N—(Naphthalin), —OH, NaO_3S .

Ausgangsmaterial: 18 g α-Naphtylamin-Chlorhydrat, $^1/_{10}$ Mol. G-Salz = 34,8 g 100 $^0/_0$ig.

Hilfsstoffe: 15 g konzentrierte HCl (D 1,19), Eis, 6,9 g $NaNO_2$ 100 $^0/_0$ig, 30 g calcinierte Soda.

Darstellung. Die eisgekühlte Lösung (eventuell Suspension) von 18 g salzsaurem α-Naphtylamin und 15 g konzentrierter Salzsäure (D 1,19) in 600 ccm Wasser wird allmählich in die durch wenig überschüssige Salzsäure angesäuerte eiskalte Lösung von 6,9 g Nitrit 100 $^0/_0$ig in 50 ccm Wasser eingerührt. Die so gewonnene Diazolösung läßt man sodann zur Lösung von $^1/_{10}$ Mol. G-Salz und 30 g calcinierter Soda in 600 ccm Wasser einlaufen. Die Farbstoffbildung erfolgt langsam und erfordert zur ihrer Vollendung längere Zeit, was durch Tüpfelproben (mit R-Salz) festzustellen ist. Der Farbstoff scheidet sich zum Teil kristallinisch ab und wird nach beendigter Kombination mit Kochsalz ausgesalzen.

Eigenschaften. Nach dem Umkristallisieren messingglänzende Kristallblättchen, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich.

Literatur: Friedländer **1**, 382; Witt, Ber. **21**, 3481 (1888); Schultz-Julius, Tab. Nr. 71.

3. Monoazofarbstoffe aus peri-Dioxynaphtalinderivaten.

Die Bedeutung der Farbstoffe dieser Gruppe beruht einerseits auf ihrer verhältnismäßig guten Lichtechtheit und ihrem schönen, blaustichigroten bis violettblauen Farbton, andererseits auf ihrem hervorragenden Egalisierungsvermögen, d. h. ihrer Fähigkeit, auch auf unhomogenem Fasermaterial (vor allem Wolle) durchaus gleichmäßige Färbungen zu erzeugen.

Von den Derivaten des peri-Dioxynaphtalins gelangen fast ausschließlich die Sulfonsäuren zur Verwendung. Die älteste von diesen, die auch heute noch eine gewisse Bedeutung besitzt, ist die 1,8,3,6-Dioxynaphtalindisulfonsäure, Chromotropsäure genannt wegen der charakteristischen Eigenschaft der mittels dieser Komponente erzeugten

Azofarbstoffe, bei der Nachbehandlung mit Metallsalzen auf der Faser infolge einer Lackbildung die Farbe zu ändern. Die Säure bildet Mono- und Disazofarbstoffe, letztere jedoch erheblich schwieriger als z. B. die entsprechende 1,8,3,6-Aminonaphtoldisulfonsäure, so daß beim vorsichtigen Kuppeln (s. S. 145) im molekularen Verhältnis 1 : 1, selbst bei Anwendung von Soda, die Entstehung von Disazofarbstoffen in nennenswertem Umfange nicht zu befürchten ist. Denn in der Regel bedarf es bei der Dioxysäure zur Herbeiführung der Disazofarbstoffbildung der Anwendung von Ätzalkali.

Übungsbeispiel.

Chromotrop 2 R: HO OH —$N{=}N \cdot C_6H_5$, NaO_3S SO_3Na.

Ausgangsmaterial: 9,3 g Anilin, $^1/_{10}$ Mol. Chromotropsäure.

Hilfsstoffe: 24,5 g konzentrierte HCl (D 1,19), Eis, 6,9 g $NaNO_2$ 100 $^0/_0$ig, 12 g calcinierte Soda, festes NaCl.

Darstellung. 9,3 g Anilin werden mit 24,5 g konzentrierter HCl (D 1,19) in 500 ccm Wasser gelöst und in üblicher Weise unter Eiskühlung mit einer Lösung von 6,9 g Nitrit 100 $^0/_0$ig in 20 ccm Wasser diazotiert. Die Diazolösung läßt man allmählich unter Rühren einlaufen in die Lösung von $^1/_{20}$ Molekül chromotropsaurem Na und 12 g calcinierter Soda in 500 ccm Wasser. Nach Vollendung der Farbstoffbildung (Tüpfelprobe) wird der Farbstoff mit fein gepulvertem Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet.

Eigenschaften. Braunrotes Pulver. Die wäßrige Lösung wird weder durch Alkali noch durch Säure verändert. Die in saurem Bade fuchsinrot gefärbte Wolle nimmt beim Ansieden in verdünnter, mit Schwefelsäure angesäuerter Kaliumbichromatlösung eine dunkelviolette bis violettschwarze Färbung an (vgl. S. 330 f.).

Literatur: Friedländer **3**, 588; Schultz-Julius, Tab. Nr. 26.

4. Oxycarbonsäure-Monoazofarbstoffe.

Von Oxycarbonsäuren kommt fast ausschließlich die Salicylsäure in Betracht, während z. B. die nahe verwandte 2,3-Naphtolcarbonsäure als Komponente für die Erzeugung von Beizenfarbstoffen keinen Vorteil bietet und schon wegen ihres hohen Preises keine ausgedehnte technische Verwendung findet, neuerdings aber für Farblacke in Vorschlag gebracht wurde.

Übungsbeispiel.

Alizaringelb 2 G: (Strukturformel: Salicylsäure-Natriumsalz (OH, COONa) über N=N mit m-Nitrophenyl (NO_2) verknüpft)

Ausgangsmaterial: 10 g m-Nitranilin, 10 g Salicylsäure.

Hilfsstoffe: 40 g konzentrierte HCl (D 1,19), Eis, 5 g $NaNO_2$ 100 $^0/_0$ig, 30 g calcinierte Soda.

Darstellung. Die eisgekühlte Lösung von 10 g m-Nitranilin und 40 g konzentrierter HCl (D 1,19) in 150 ccm Wasser wird mit der Lösung von 5 g Nitrit 100 $^0/_0$ig in 20 ccm Wasser in üblicher Weise diazotiert. Die klare, eventuell zu filtrierende Diazolösung läßt man unter Rühren einlaufen in die Lösung von 10 g Salicylsäure und 30 g calcinierter Soda in 150 ccm Wasser. Der sich abscheidende gelbe Niederschlag wird nach vollendeter Farbstoffbildung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Gelbes Pulver, in Natronlauge als basisches Na-Salz mit orangeroter Farbe löslich; wird durch Essigsäure wieder ausgefällt.

Literatur: Friedländer **2**, 323; Nietzki, Lehnes Färbereizeitung **1**, S. 26; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 30.

II. Disazofarbstoffe.

1. Primäre Disazofarbstoffe aus Monoazofarbstoffen.

Bei der Darstellung dieser Disazofarbstoffe wird in der Regel der Monoazofarbstoff nicht, wie man denken könnte, für sich isoliert, sondern vielmehr nach seiner Entstehung unmittelbar auf Disazofarbstoff weiter verarbeitet. Die Azokomponenten, die zur Bildung von Disazofarbstoffen befähigt sind, wie Phenol, m-Phenylendiamin, Dioxynaphtalin- und Aminonaphtolsulfonsäuren, weisen sehr weitgehende Verschiedenheiten in ihrem Verhalten gegen Diazokomponenten auf, vor allem eine, die für die technische Darstellung von besonderer Wichtigkeit ist, insofern nämlich als die einen leicht und glatt, die anderen aber nur schwierig und mit schlechten Ausbeuten die zweimalige Kupplung eingehen. Wenn man z. B. die beiden zur Bildung von Disazofarbstoffen geeigneten Azokomponenten, die Chromotropsäure einerseits, und die Aminonaphtoldisulfonsäure H andererseits betrachtet:

(Strukturformeln: Naphthalin mit HO, OH, HO_3S, SO_3H — Chromotropsäure; Naphthalin mit HO, NH_2, HO_3S, SO_3H — H-Säure),

Chromotropsäure H-Säure

so wird man, trotz der weitgehenden Verwandtschaft dieser beiden Sulfonsäuren, doch einen für die Disazofarbstoffbildung sehr wesentlichen Unterschied an ihnen wahrnehmen können. Die Chromotropsäure ist vollkommen symmetrisch gebaut, die H-Säure hingegen unsymmetrisch. Dieser Umstand ist im vorliegenden Falle deshalb von großer Bedeutung, weil mit der Verschiedenheit der beiden Molekülhälften auch ein unterschiedliches Verhalten gegen Diazoverbindungen verknüpft ist. Die H-Säure bildet nämlich, ähnlich wie z. B. die γ- oder J-Säure:

HO, NH_2, HO_3S
γ-Säure

HO_3S, NH_2, HO
J-Säure ,

zwei Reihen von Monoazofarbstoffen, je nachdem ob man die Kupplung in *saurer* oder in *alkalischer* Lösung vor sich gehen läßt. Im ersteren Fall entstehen o-Amino-:

HO NH_2, $-N_2 \cdot R$, HO_3S, SO_3H ,

im letzteren o-Oxyazofarbstoffe:

HO NH_2, $R \cdot N_2-$, HO_3S, SO_3H .

Zwischen beiden besteht nun ein sehr wesentlicher und für die weitere Verarbeitung beachtenswerter Unterschied: Die o-Aminoazofarbstoffe aus H-Säure lassen sich durch Kuppeln mit einem zweiten Molekül Diazolösung in alkalischer Lösung leicht in Disazofarbstoffe überführen. Die o-Oxyazofarbstoffe hingegen reagieren bei der zweiten Kupplung durchaus nicht in der gleichen Weise, sondern es treten leicht unter Zersetzung, die von einer charakteristischen Schaumbildung begleitet ist, Nebenreaktionen ein, die zur Zerstörung eines Teils des Farbstoffes führen und die nicht nur die Ausbeuten, sondern auch die Reinheit der Endprodukte in hohem Maße beeinträchtigen. In neutraler oder schwach essigsaurer Lösung entstehen anscheinend beide Reihen von Monoazofarbstoffen (o-Oxy- und o-Amino-) nebeneinander, so daß man, da es sich meist um die Darstellung *einheitlicher* Farbstoffe handelt, diesen Zustand der Reaktionsflüssigkeit wird vermeiden müssen (vgl. S. 92). Aus dem Gesagten ergibt sich nun unmittelbar, wie man bei der Darstellung einheitlicher Disazofarbstoffe aus H-Säure und ähnlichen Aminonaphtol-

sulfonsäuren zu verfahren hat: Man kuppelt zunächst in schwach mineralsaurer Lösung und führt den o-Aminoazofarbstoff durch eine weitere Kupplung mit einer zweiten Diazokomponente, in schwach essigsaurer, neutraler oder alkalischer Lösung, in den Disazofarbstoff über. Der vornehmste Gesichtspunkt ist also der: Man bildet zunächst durch zweckmäßige Ausgestaltung der Reaktionsbedingungen denjenigen Farbstoff, der sich am glattesten in den gewünschten Disazofarbstoff überführen läßt; und das wird nicht nur hier, sondern wohl durchgängig der o-Aminoazofarbstoff sein. Bei dem unten erwähnten H-Säure-Disazofarbstoff Naphtolblauschwarz werden zwei unter sich verschiedene Diazokomponenten benutzt. An erster Stelle das p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, an zweiter das Benzoldiazoniumchlorid.

Die Bildung des Monoazofarbstoffes führt man aus unter Beobachtung der für die Titrationen angegebenen Vorschriften; denn es kommt bei einer solchen Kupplung der ersten Komponente naturgemäß darauf an, jeden Überschuß an der einen (der Diazo-) wie an der anderen (der Azo-) Komponente zu vermeiden, also das genaue molekulare Verhältnis 1 : 1 innezuhalten. Denn wäre H-Säure im Überschuß vorhanden, so würde auf der einen Seite die Entstehung eines Disazofarbstoffes aus H-Säure + 2 Mol. Anilin, als Nebenprodukt neben dem eigentlichen Naphtolblauschwarz, zu gewärtigen sein. Auf der anderen Seite bestände die Gefahr, daß das Diazobenzolchlorid, wenn es von der überschüssigen H-Säure in Anspruch genommen wird, zur Bildung des regulären Disazofarbstoffes nicht ausreicht, so daß ein Teil des Monoazofarbstoffes unverändert bleibt und daher verloren geht. Befindet sich umgekehrt das p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid im Überschuß, so würde dies die Entstehung eines Disazofarbstoffes aus 1 Mol. H-Säure + 2 Mol. p-Nitranilin zur Folge haben, der gleichfalls, entsprechend seiner geringen Konzentration, beim späteren Aussalzen in die Mutterlaugen gerät und verloren geht. Außerdem würde von der angewandten Diazolösung aus Anilin ein Teil nicht an der Disazofarbstoffbildung sich beteiligen können. Es kann wohl schon nach diesen kurzen Andeutungen leicht ermessen werden, wie wichtig eine peinlich genaue Darstellung des Monoazofarbstoffes für die nachfolgende Kupplung zum Disazofarbstoff ist. Sollte übrigens der Monoazofarbstoff infolge seiner teilweisen Löslichkeit in Wasser keinen genügend scharfen Auslauf bei der Tüpfelprobe ergeben, so kann man sich durch Aussalzen, d. h. durch Zufügen von etwas festem NaCl zu einer Reagensglasprobe leicht helfen, ähnlich wie dies bei der Titration auf Seite 99 angegeben ist.

Etwas schwieriger ist die Erkennung der Verhältnisse bei der Darstellung des Disazofarbstoffes, also bei der Kupplung des Monoazofarbstoffes mit Diazobenzolchlorid in sodaalkalischer Lösung. Aber auch hier läßt sich bei einiger Vorsicht mit ziemlicher Sicherheit der richtige Zeitpunkt erkennen, bei dem mit der Zugabe der Diazolösung innezuhalten ist. Vor allem sei nochmals darauf hingewiesen, daß hier wie in allen anderen Fällen ein Überschuß an Diazoverbindung zu vermeiden ist. Zweckmäßig verfährt man, um gleichzeitig einen lehrreichen Einblick in die fortschreitende Disazofarbstoffbildung zu gewinnen, in folgender Weise: Man füllt die Benzoldiazoniumchloridlösung in einen Meßzylinder und läßt, nachdem man der sodaalkalischen Lösung des Monoazofarbstoffes einige Kubikzentimeter (Probe I) entnommen hat, ein Zehntel der gesamten Diazolösung langsam unter Rühren einlaufen. Nunmehr nimmt man die zweite Probe, die man mit der ersten vergleicht, einerseits durch Aufgießen auf Fließpapier und andererseits durch Übersättigen mit dem gleichen Volumen etwa 10 %iger Salzsäure. In gleicher Weise verfährt man nach der Zugabe des zweiten, dritten usw. Zehntels der Diazolösung bis etwa zum achten, oder wenn man auf Grund der früheren Proben seiner Sache sicher ist, bis zum neunten Zehntel. Nunmehr muß mit besonderer Vorsicht gearbeitet werden. Man wird nach Zugabe des achten bzw. neunten Zehntels der Diazolösung bemerken können, daß der ursprünglich blauviolette Ton der auf Fließpapier gegossenen sodaalkalischen Lösung nach Grünblau übergegangen ist; und wenn man vom Rande des Auslaufs aus den Farbstoffausguß mit konzentrierter Salzsäure betupft, so wird man bemerken, daß der ursprünglich sehr deutliche Umschlag der Färbung nach Bläulichrot allmählich immer undeutlicher wird, wenigstens in der Mitte, während am Rande des Ausgusses, entsprechend der größeren Löslichkeit des Monoazofarbstoffes, fast bis zum Ende der Kupplung der Umschlag nach Rot wahrzunehmen ist. Beim Übersättigen der Reagensglasprobe mit 10 %iger Salzsäure scheidet sich bei den einzelnen aufeinander folgenden Proben in zunehmenden Mengen ein schwer löslicher, grünblauer Farbstoff (der Disazofarbstoff) aus, während der auf Zusatz von Salzsäure nach Rot umschlagende Monoazofarbstoff in gleichem Maße abnimmt. Es wäre nun sehr leicht, unter Benutzung dieser Tatsachen ziemlich genau den Punkt zu bestimmen, bei dem die letzten Reste des Monoazofarbstoffes verschwunden, d. h. in den Disazofarbstoff übergegangen sind, wenn nicht im Verlauf der zweiten Kupplung ein Nebenprodukt, offenbar von einer geringfügigen Zersetzung herrührend, aufträte, das die sichere Erkennung, wenigstens für den Ungeübten einigermaßen

erschwert. Dieses Nebenprodukt ist gleichfalls leicht löslich und in saurer Lösung annähernd vom gleichen Farbenton wie der Monoazofarbstoff, schlägt jedoch, was für die Unterscheidung der beiden wichtig ist, zum Unterschied vom Monoazofarbstoff beim Übersättigen der Lösung mit Soda oder Alkali nicht nach Blauviolett um. Das letzte Zehntel der Diazolösung, soweit es für die Farbstoffbildung erforderlich ist, läßt man nun vorsichtig unter häufigem Tüpfeln mit R-Salz (um sofort einen Überschuß zu erkennen) in kleinen Beträgen zutropfen, bis fortgesetzte Proben auf Fließpapier und gleichzeitig im Reagensglas erkennen lassen, daß der Endpunkt erreicht ist. Übrigens empfiehlt es sich aus dem oben angegebenen Grunde, eher etwas zu wenig als zu viel Diazolösung anzuwenden.

Übungsbeispiel.

Naphtolblauschwarz: (Strukturformel: Naphthalin mit HO, NH_2, $C_6H_5 \cdot N_2$, $N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, NaO_3S, SO_3Na).

Ausgangsmaterial: $^1/_{10}$ Mol. H-Säure, 13,8 g p-Nitranilin, 9,3 g Anilin.

Hilfsstoffe. 6,9 g $NaNO_2$ (100 $^0/_0$ ig), konzentrierte HCl, Eis, Sodalösung, verdünnte HCl, calcinierte Soda, NaCl.

Darstellung. $^1/_{10}$ Mol. H-Säure = 34,1 g saures Na-Salz (100 $^0/_0$ ig) werden in $^1/_4$ l warmem Wasser unter Zusatz von etwas Na-Lauge oder Soda (bis zur alkalischen Reaktion) gelöst. Die durch Einwerfen von Eisstückchen wieder auf gewöhnliche Temperatur abgekühlte Lösung versetzt man bis zur ganz schwach sauren Reaktion auf Kongopapier mit einer verdünnten HCl-Lösung und läßt eine nach der Vorschrift auf Seite 90 hergestellte Diazolösung aus p-Nitranilin, entsprechend 13,9 g p-Nitranilin (100 $^0/_0$ ig), unter kräftigem Rühren langsam zulaufen bis auf einen Rest, etwa den 10. oder den 20. Teil der Lösung, den man vorläufig zurückbehält. Man verfolgt die Farbstoffbildung durch fortgesetztes Tüpfeln. Sollte die Kupplung nach etwa ein- bis zweistündigem Rühren noch nicht vollendet sein, so kann man durch vorsichtiges Zutropfen von verdünnter Acetatlösung einen Teil der mit der Diazolösung eingebrachten Salzsäure abstumpfen, jedoch ohne die mineralsaure Reaktion völlig zu beseitigen. Ist die Bildung des Monoazofarbstoffes, eventuell unter Zuhilfenahme des vorher zurückgehaltenen Restes der Diazolösung, in normaler Weise vor sich gegangen, so

macht man mit etwa 30—40 g calcinierter Soda alkalisch und läßt nun langsam innerhalb des Zeitraumes von 1—1 1/2 Stunden die Benzoldiazoniumchloridlösung einlaufen, wobei man in der oben angegebenen Weise den Verlauf der Farbstoffbildung kontrolliert und vor allem einen Überschuß an Diazoverbindung zu vermeiden sucht. Nach beendigter Farbstoffbildung erhitzt man die Reaktionsmischung, deren Volumen etwa 2—3 l betragen soll, auf etwa 80° und salzt den Farbstoff durch allmähliche Zugabe von festem NaCl oder konzentrierter NaCl-Lösung vorsichtig aus. Von Zeit zu Zeit nimmt man Tüpfelproben und trägt dafür Sorge, daß nicht durch zu reichlichen Zusatz von NaCl auch die Verunreinigungen und Nebenprodukte mit ausgefällt werden. Zugunsten der erhöhten Reinheit des Disazofarbstoffes empfiehlt es sich, einen geringen Rest desselben in den Mutterlaugen zu lassen und mit diesen preiszugeben.

Literatur: Schultz-Heumann, Anilinfarben **4**, Teil 1, 834; Friedländer **3**, 675; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 158.

2. Primäre Disazofarbstoffe aus Diaminen.

Die Farbstoffe dieser Gruppe sind nach Farbenton, Ausgiebigkeit (d. h. Farbkraft), Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Lichtechtheit usw. sehr wesentlich untereinander verschieden je nach den verwendeten Diazo- und Azokomponenten, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann. Von Diaminen kommen sowohl m- als auch p-Diamine in Betracht. Die letzteren besitzen aber eine so erheblich überwiegende Bedeutung als Diazokomponenten, daß die Darstellung der primären Disazofarbstoffe aus p-Diaminen im Nachfolgenden ganz ausschließlich der Erörterung unterzogen werden soll. Das früher einige Jahre hindurch ausgeübte Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen durch Oxydation von 2 Mol. eines Monoazofarbstoffes nach dem Schema:

$$NH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NH_2$$
$$-N{=}N\cdot C_6H_5 + O + H_5C_6-N{=}N- \longrightarrow H_2O +$$
$$SO_3Na \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NaO_3S$$

$$NH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NH_2.$$
$$-N{=}N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N{=}N-$$
$$SO_3Na \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NaO_3S$$

hat heute wohl nur noch wissenschaftliches Interesse. Zu den

p-Diaminen im Sinne der gegenwärtigen Betrachtung gehören vor allem Benzidin (I), o-Tolidin (II), Dianisidin (III) und ähnliche Abkömmlinge des Diphenyls, im weiteren Sinne aber auch das Diaminocarbazol (IV), die Diaminostilben-Disulfonsäure (V), das Diaminoazoxytoluol (VI) usw.

Eine eigenartige Stellung nimmt neben dem wesentlich weniger wichtigen 1,4- und 1,5-Naphtylendiamin das p-Phenylendiamin, das p-Diamin in des Wortes eigenster Bedeutung, ein. Es läßt sich nämlich nicht in der gleichen Weise wie z. B. das Benzidin und seine Derivate in eine Tetrazoverbindung überführen, wenigstens nicht glatt, und man ist daher behufs Darstellung der Disazofarbstoffe aus p-Phenylendiamin, die übrigens an technischer Bedeutung den Farbstoffen aus Diphenylabkömmlingen nachstehen, auf einen Umweg angewiesen (vgl. auch S. 125 unter f): Man geht aus vom Aceto-p-Phenylendiamin = p-Aminoacetanilid, $H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COCH_3$, (aus Acetanilid durch Nitrieren und Reduzieren erhältlich), diazotiert zum Diazoniumchlorid von der Formel:

$$N \vdots \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3\,,$$

kuppelt, etwa mit der Azokomponente R·OH, zum Monoazofarbstoff $HO\cdot R\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COCH_3$, spaltet die Acetylgruppe durch Verseifung mittels Alkali oder Säure ab, diazotiert die so entstandene Verbindung $HO\cdot R\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ zur Diazoverbindung $HO\cdot R\cdot N_2\cdot C_6H_4\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{N}}{\vdots}N$ und kuppelt diese nun mit einem zweiten Molekül einer Azokom-

ponente (R′·OH oder einer beliebigen anderen Azokomponente) zu dem Disazofarbstoff $HO \cdot R \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot R' \cdot OH$. Zwischenkörper von der Art der Azodiazoverbindung $HO \cdot R \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{Cl}{\overset{|}{N}} \vdots N$ sind übrigens auch aus den gewöhnlichen p-Diaminen erhältlich (vgl. die Einleitung über Azofarbstoffe, Seite 124); sie entstehen sogar bei der normalen Disazofarbstoffbildung in vielen Fällen als leicht nachweisbare und bisweilen unerwünscht stabile Zwischenphasen (s. unten). Auf der anderen Seite aber ermöglichen sie auch die Entstehung der technisch wichtigen gemischten Disazofarbstoffe aus zwei verschiedenen Azokomponenten, welche am sichersten in der Weise erhalten werden, daß man die erste Azokomponente (1 Mol.) langsam unter Rühren zur Tetrazoverbindung (gleichfalls 1 Mol.) zulaufen läßt und nun erst, nach beendigter Kupplung dieser beider Komponenten zum Zwischenkörper, die zweite Azokomponente (1 Mol.) zufügt. Die bei diesen Kupplungen einzuhaltenden Reaktionsbedingungen ergeben sich in sinngemäßer Weise aus den im Abschnitt über Monoazofarbstoffdarstellung entwickelten Grundsätzen.

Einer der ältesten Disazofarbstoffe ist das sogen. Kongorot aus 1 Mol. Benzidin (tetrazotiert) + 2 Mol. Naphthionsäure. Die Kupplung vollzieht sich zweckmäßig in essigsaurer Lösung. Es bedarf daher der Anwendung von Na-Acetat bei der Kombination, um die salzsaure Tetrazolösung abzustumpfen. Zu beachten ist aber, daß die Naphthionsäure eine sehr schwache Säure ist und daher aus der Lösung ihres Na-Salzes schon durch verdünnte Essigsäure ausgefällt wird. Eine solche Ausscheidung während der Farbstoffbildung ist aber tunlichst zu vermeiden, da die Naphthionsäure in Wasser sehr schwer löslich ist und daher nur langsam wieder in Lösung geht, wodurch die Kupplung erheblich verzögert und erschwert wird. In Anbetracht der verhältnismäßig starken Verdünnung der Komponenten, bei der die Azofarbstoffbildung vor sich geht, genügen etwa 2 Mol. Acetat auf 1 Mol. HCl (vgl. die Bemerkungen über die Kupplung der γ-Säure auf Seite 95f. und Seite 154ff.). Bei den im unten angeführten Beispiel angegebenen Mengenverhältnissen (0,25 Mol. HCl, wovon 0,1 Mol. durch 0,1 Mol. $NaNO_2$ verbraucht wird, wonach 0,15 Mol. übrig bleibt) wären also $2 \cdot 0{,}15 = 0{,}3$ Mol. $= 0{,}3 \cdot 136 = 40$ g kristallisiertes Acetat für die Farbstoffbildung erforderlich; falls man die Lösung der Tetrazoverbindung, vor der Kombination, mit Soda fast neutral stellt, sind entsprechend geringere Mengen Acetat ausreichend. Die Kupplung erfolgt stufenweise, d. h. über das Zwischenprodukt aus 1 Mol. Tetrazochlorid + 1 Mol. Naphthionat:

NH_2

$N{=}N-$ (Naphthalinrest) SO_3H

(Diphenylrest)

$N{\equiv}N$
$\cdot$
Cl

hinweg. Dieser Umstand kann aber bei der Prüfung des Reaktionsverlaufes zu starken Täuschungen Veranlassung geben. Da nämlich das Zwischenprodukt in Wasser nahezu unlöslich ist, so hat die Entstehung desselben zur Folge, daß schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit die an sich leicht lösliche und daher durch Tüpfeln mit R-Salzlösung unzweideutig nachweisbare Tetrazoverbindung nach erfolgter Kupplung mit nur 1 Mol. Naphthionat aus der Lösung vollkommen verschwindet, eine Erscheinung, die leicht zu der irrtümlichen Annahme verleiten kann, die Farbstoffbildung sei beendigt, während es tatsächlich noch längerer Zeit bedarf, bis dieser Zustand erreicht ist. Die Feststellung des Endpunktes der Reaktion kann auf die nachstehend geschilderte Weise bewirkt werden. Es erscheint jedoch zweckmäßig, zunächst Klarheit darüber zu gewinnen, auf welche Verbindungen, die aus der Wechselwirkung zwischen 1 Mol. Tetrazoverbindung und 2 Mol. Naphthionsäure hervorgehen können, bei dieser Untersuchung der Reaktionsmischung Rücksicht zu nehmen ist. Theoretisch kommen im vorliegenden Fall, nachdem, wie oben angenommen, das Tetrazoniumchlorid selbst verschwunden ist, die folgenden fünf Verbindungen in Betracht:

I	II	III	IV	V
$N_2 \cdot NH \cdot R$	$N_2 \cdot R \cdot NH_2$	$N_2 \cdot NH \cdot R$	$N_2 \cdot NH \cdot R$	$N_2 \cdot R \cdot NH_2$
$N_2 \cdot Cl$	$N_2 \cdot Cl$	$N_2 \cdot NH \cdot R$	$N_2 \cdot R \cdot NH_2$	$N_2 \cdot R \cdot NH_2$,

wobei $-NH \cdot R$ und $-R \cdot NH_2$ die Komplexe:

$NH-$ (Naphthalinrest) SO_3H bzw. NH_2 (Naphthalinrest)$-$ SO_3H und das Zeichen [den Diphenylrest (Diphenyl)

bedeuten. Diese fünf Kondensationsprodukte unterscheiden sich in ihren Reaktionen in sehr charakteristischer Weise: Was die beiden Verbindungen I und II anlangt, so weisen dieselben eine freie Diazogruppe auf, besitzen als eine gewisse Reaktionsfähigkeit gegenüber Azokomponenten, die sich in ihrer ganzen Stärke aber erst in soda-

alkalischer Lösung, gegenüber geeigneten Hydroxylverbindungen, wie R-Salz u. dgl., offenbart. Solange daher eine kleine Probe des Reaktionsproduktes beim Eingießen in sodaalkalische R-Salzlösung einen Farbstoff liefert, der von Kongorot (Vergleichslösung!) durch seinen blauroten Ton verschieden ist, kann man mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit der Verbindung I oder II schließen. Die beiden letzteren unterscheiden sich chemisch durch ihr Verhalten beim Kochen mit Mineralsäuren: Diazoaminoverbindungen $R'\cdot N_2\cdot NH\cdot R$ zerfallen beim Erhitzen mit verdünnten Säuren entsprechend der Gleichung:

$$R'\cdot N_2\cdot NH\cdot R + H_2O \longrightarrow R'\cdot OH + N_2 + H_2N\cdot R$$

Demgemäß wird aus der Verbindung I die Gruppe $-NH\cdot R$ in Form von Naphthionsäure abgespalten, wobei sich der Tetrazodiphenylrest gleichzeitig unter Stickstoffentwicklung zersetzt, während die Gruppe $-R\cdot NH_2$ im Molekül der Verbindung II verbleibt und nur die Diazogruppe die übliche Zersetzung erfährt:

$$\left[\begin{array}{l} N_2\cdot R\cdot NH_2 \\ N_2\cdot Cl \end{array}\right. \longrightarrow \left[\begin{array}{l} N_2\cdot R\cdot NH_2 \\ OH \end{array}\right. .$$

Was die Unterscheidung zwischen den Verbindungen III, IV und V anlangt, so sind sie durch ihr chemisches Verhalten in folgender Weise gekennzeichnet: Die Verbindung III kuppelt nicht, entwickelt aber beim Kochen Stickstoff infolge der Zersetzung des Tetrazodiphenylrestes. Die Verbindung IV kuppelt nicht und entwickelt gleichfalls beim Kochen mit Salzsäure Stickstoff, jedoch unter Bildung eines Zersetzungsproduktes, das mit dem aus Verbindung II entstehenden Monoazofarbstoff identisch, also durch das Vorhandensein der Gruppe $R\cdot NH_2$ ausgezeichnet ist. Die Verbindung V, die den fertigen Farbstoff, das Kongorot, darstellt, kuppelt weder noch entwickelt sie beim Kochen mit Salzsäure Stickstoff, sie bleibt vielmehr unter diesen Umständen vollkommen unverändert. Demnach gestaltet sich die Prüfung der Reaktionsmischung kurz folgendermaßen: Man wendet zunächst die R-Salz-Probe an (siehe oben), selbstverständlich unter gleichzeitiger Benutzung einer Kontrollösung, die nur mit Soda zu versetzen ist. Sobald die R-Salzlösung keine Veränderung des Farbentons nach Blaurot bewirkt, die Probe also ein negatives Ergebnis liefert — was übrigens erst nach stundenlangem Rühren der Fall zu sein pflegt —, scheiden die Verbindungen I und II aus der Betrachtung aus. Nunmehr wird eine andere Probe des Reaktionsgemisches mit dem gleichen Volumen etwa 5%iger HCl gekocht, wobei man beobachtet, ob eine Gasentwicklung auftritt. Trifft dies zu, so ist dies ein Zeichen für die Anwesenheit von Verbindung III

(die tatsächlich aber wohl kaum in Betracht kommt) oder IV; die Farbstoffbildung ist also noch nicht beendigt, sondern erst dann, wenn beim Kochen mit Salzsäure keine Stickstoffentwicklung mehr stattfindet.

Übungsbeispiele.

1. Kongorot

NH_2 NH_2

$C_{10}H_5$—N=N—C_6H_4—C_6H_4—N=N—$C_{10}H_5$.

SO_3Na SO_3Na

Ausgangsmaterial: 9,2 g Benzidin 100 $^0/_0$ ig = $^1/_{20}$ Mol., 32 g Naphthionat, M = 317 (= $^1/_{10}$ Mol.).

Hilfsstoffe: 25 g konzentrierte HCl, 6,9 g $NaNO_2$ 100 $^0/_0$ ig, 40 g Na-Acetat cryst., Eis, Soda, festes Kochsalz.

Darstellung. 9,2 g Benzidin 100 $^0/_0$ ig oder die entsprechenden Mengen des technischen Produktes werden fein gepulvert und mit 25 g konzentrierter HCl (spez. Gew. 1,19) sowie 25 ccm heißem Wasser versetzt. Man schüttelt um bis zur Entstehung eines dünnen, gleichmäßigen Kristallbreies (Bildung des Benzidindichlorhydrates) und gibt nun allmählich noch 200—500 ccm heißen Wassers hinzu, wodurch vollkommene Lösung eintritt, kühlt auf etwa 0 bis + 5^0 ab und fügt dann eine Lösung von 6,9 g $NaNO_2$ 100 $^0/_0$ ig in 50 ccm Wasser innerhalb einer Minute hinzu. Die so erhaltene Lösung des Tetrazochlorids läßt man, wenn eine mit Na-Acetat übersättigte Probe derselben klar bleibt, einlaufen in die Lösung von 32 g Naphthionat (= $^1/_{10}$ Mol.) in $^1/_2$ l Wasser, das mit etwa 40 g kristallisiertem Na-Acetat versetzt ist. Die sich dunkel färbende Flüssigkeit nimmt allmählich breiartige Beschaffenheit an; es findet zunächst die Bildung des unlöslichen Zwischenproduktes:

$$\left[\begin{array}{l} N_2\cdot R\cdot NH_2 \\ N_2\cdot Cl \end{array}\right. \quad \text{eventuell auch} \quad \left[\begin{array}{l} N_2\cdot NH\cdot R \\ N_2\cdot Cl \end{array}\right.$$

statt, während die Tetrazoverbindung allmählich aus dem Reaktionsgemisch verschwindet. Nachdem die R-Salz-Probe und die weitere Probe mit Salzsäure ergeben haben, daß die Farbstoffbildung beendigt ist, bringt man die blauschwarze Farbsäure durch Zugabe von Soda und Erwärmen als rotes Na-Salz in Lösung und salzt nach dem Filtrieren den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Eigenschaften. Rotbraunes Pulver, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer, in Wasser mit gelblichroter Farbe löst.

Salzsäure fällt aus dieser Lösung blaue Flocken der unlöslichen Farbsäure.

Literatur: Friedländer **1**, 470; Witt, Ber. **19**, 171 (1885). Vgl. Schultz-Julius, Tabellen Nr. 219.

Verwendet man als Azokomponenten statt der einfachen Naphtylaminsulfonsäuren kupplungsfähige Aminonaphtolsulfonsäuren von der Art der γ-Säure, so sind 3 Reihen von Disazofarbstoffen denkbar, entsprechend den Symbolen:

I	II	III
$N_2 \cdot R$	$N_2 \cdot R$	$N_2 \cdot R$
HO NH_2	H_2N OH	HO NH_2
HO NH_2	H_2NOH	H_2N OH
$N_2 \cdot R$	$N_2 \cdot R$	$N_2 \cdot R$,

deren Bedeutung nach dem über die Darstellung von primären Disazofarbstoffen $R_1 \rightarrow R_2 \leftarrow R_3$ aus Monoazofarbstoffen Gesagten (siehe S. 143f.) wohl keiner weiteren Erläuterung bedarf. Welche von den drei Möglichkeiten bei der Kupplung verwirklicht wird, hängt von den Reaktionsbedingungen ab, insbesondere davon, ob während der Kombination saure, neutrale oder alkalische Reaktion herrscht. Es sei an dieser Stelle nachdrücklich auf die Ausführungen auf S. 144 hingewiesen, aus denen zu entnehmen ist, welche Bedeutung diesem Faktor beizumessen ist. Es liegt auf der Hand, woran hier gleichfalls erinnert sein mag, daß unter gewissen Umständen auch Gemische aus zwei oder drei der obigen Farbstoffe nebeneinander entstehen können. Dies ist z. B. der Fall, wenn die Reaktion des Kupplungsgemisches im Verlauf der Farbstoffbildung eine Änderung erfährt, also etwa infolge eintretenden Sodamangels von alkalisch durch neutral hindurch nach sauer umschlägt. Ist also, wie dies die Regel bildet, die Darstellung eines *einheitlichen* Farbstoffes beabsichtigt, so ist auch die Einhaltung möglichst *gleichmäßiger* Reaktionsbedingungen erforderlich. In einem Punkte unterscheiden sich übrigens die Aminonaphtolsulfonsäuren von der Art der γ- und M-Säure nicht unwesentlich von den auf S. 144f. ausführlicher besprochenen peri-Aminonaphtolsulfonsäuren, wie die H- oder S-Säure, indem die ersteren nämlich bei der Kupplung in sodaalkalischer Lösung eine erheblich geringere Neigung zeigen, zwei Diazoreste aufzunehmen. Man kann also bei der Kombination, z. B. der γ-Säure, in ausgesprochen sodaalkalischer Lösung mit Sicherheit auf die glatte Bildung eines normalen, dem Symbol I entsprechenden Farbstoffes:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad HO \\
C_6H_4-N_2 > C_{10}H_4 - NH_2 \\
|\quad NaO_3S \nearrow \\
|\qquad\qquad HO \\
C_6H_4-N_2 > C_{10}H_4 - NH_2 \\
\quad NaO_3S \nearrow
\end{array}
$$

(Diaminschwarz RO) rechnen, besonders dann, wenn man, wie dies unten beschrieben, die Tetrazoverbindung in die Lösung der γ-Säure einlaufen läßt. Die Kupplung erfolgt in diesem Falle ziemlich rasch; etwas mehr Zeit erfordert die Kombination in saurer Lösung, wobei der dem Symbol II entsprechende Farbstoff:

$$
\begin{array}{l}
C_6H_4-N=N \quad OH \\
|\quad H_2N-C_{10}H_4-SO_3Na \\
C_6H_4-N=N \quad OH \\
\quad H_2N-C_{10}H_4-SO_3Na
\end{array}
$$

(Diaminviolett N) entsteht. Immerhin macht sich das Vorhandensein von zwei auxochromen Gruppen im Molekül der γ-Säure auch unter diesen Umständen durch eine erhöhte Kupplungsenergie bemerkbar. Im Hinblick auf die Schwerlöslichkeit der γ-Säure in Wasser empfiehlt sich die Beobachtung ähnlicher Vorsichtsmaßregeln wie bei Naphthionsäure, damit keine Ausscheidung von γ-Säure stattfindet. Allerdings liegt hier eine gewisse Gefahr darin, daß bei nicht ausreichender Acidität der Lösung statt des dem Symbol II entsprechenden Farbstoffes ein Gemisch entsteht. Jedoch scheint die Neigung der γ-Säure auf der sogenannten „Naphtolseite", also in 7-Stellung, zu kuppeln, selbst in schwach essigsaurer Lösung sehr gering zu sein, so daß die Lösungen von 1 Mol. γ-Säure in 2 Mol. Na-Acetat, wobei annähernd 1 Mol. Na-Salz der γ-Säure + 1 Mol. Na-Acetat + 1 Mol. Essigsäure entsteht, eine genügende Acidität besitzen, um auch schon die ersten Anteile der schwach salzsauren Diazolösung in die 1-Stellung zu weisen. Im weiteren Verlauf der Kupplung nimmt die Acidität der Reaktionsmischung fortwährend zu; eine mineralsaure Reaktion auf Kongopapier ist jedoch zu vermeiden. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes und des Fortschrittes der Kupplung erfolgt in gleicher Weise, wie dies oben ausführlich bei Kongorot geschildert wurde.

2. Diaminschwarz RO.

$$
H_2N-C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)-N=N-C_6H_4-C_6H_4-N=N-C_{10}H_4(HO)(NaO_3S)-NH_2 .
$$

Ausgangsmaterialien: 9,2 g Benzidin 100 %ig = 1/20 Mol.; etwas mehr als 1/10 Mol., also etwa 30 g γ-Säure, M = 278.

Hilfsstoffe. 25 g konzentrierte HCl, 6,9 g $NaNO_2$ 100 %ig, 45 g calcinierte Soda.

Darstellung. 9,2 g Benzidin 100 %ig werden in der auf S. 153 angegebenen Weise tetrazotiert; (Volumen der Tetrazolösung etwa 1/2 l.) Andererseits löst man 30 g γ-Säure, M = 278, in 40 g calcinierter Soda und 4—500 ccm Wasser und läßt die Tetrazoverbindung unter kräftigem Umrühren in die γ-Säurelösung einlaufen. Es entsteht sofort in reichlichen Mengen ein dunkelblau gefärbter Niederschlag von Diaminschwarz. Die Farbstoffbildung ist nach kurzer Zeit vollendet, ist aber durch die Salzsäureprobe zu kontrollieren. Am Schluß derselben muß ein Überschuß von γ-Säure nachweisbar sein, während ein Überschuß an Tetrazolösung schädlich wirkt. Zum Schluß filtriert man den Farbstoff durch ein angefeuchtetes Baumwollfilter, wäscht mit kochsalzhaltigem Wasser aus und trocknet.

Eigenschaften. Schwarzes Pulver, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer, in heißem Wasser mit violettschwarzer Farbe löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Salzsäure einen blauen Niederschlag.

Literatur: Friedländer **2**, 397; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 230.

3. Diaminviolett N.

HO N=N— —N=N OH

—NH_2 H_2N—

NaO_3S SO_3Na .

Ausgangsmaterial: Siehe bei Diaminschwarz RO.

Hilfsstoffe: 25 g konzentrierte HCl, 6,9 g $NaNO_2$ 100 %ig, Acetat-Lösung und 25 g Na-Acetat cryst.

Darstellung. Die Darstellung der Tetrazoverbindung aus 9,2 g Benzidin siehe bei Kongorot S. 153. Vor der Kupplung wird so viel Acetat (ca. 50 ccm Normallösung) zugegeben, daß die Reaktion der Tetrazolösung auf Kongopapier nur noch schwach sauer ist. Andererseits löst man etwas mehr als 1/10 Mol., also etwa 30 g γ-Säure, M = 278, in 2/10 Mol. = ca. 28 g kristallisiertem Na-Acetat + 100 ccm heißem Wasser. Sobald Lösung eingetreten ist, verdünnt man die essigsaure γ-Säurelösung mit Wasser auf 1/2 l und läßt nun die Tetrazolösung unter Rühren langsam einlaufen, durch fortgesetzte Tüpfelproben von dem jeweiligen Stande der Reaktion sich überzeugend. Ist sämtliche Tetrazolösung eingelaufen, so ver-

folgt man den weiteren Verlauf der Kombination mit der R-Salz- und Salzsäureprobe, wobei außerdem auch hier wieder auf einen deutlich wahrnehmbaren Überschuß an γ-Säure zu achten ist. Die Farbstoffbildung erfordert zu ihrer Vollendung viele Stunden; unter Umständen gibt man, um sie zu befördern, noch etwas Acetatlösung hinzu. Nach etwa 12—24 stündigem Rühren ist der Disazofarbstoff in der Regel fertig. Man macht alsdann die Reaktionsmischung mit Sodalösung alkalisch, erwärmt sie auf dem Wasserbade und gibt so viel festes NaCl oder gesättigte NaCl-Lösung zu, daß der Farbstoff sich in der Hitze nahezu vollkommen ausscheidet. Man filtriert in der Wärme durch ein mit verdünnter NaCl-Lösung angefeuchtetes Baumwollfilter, wäscht mit verdünnter NaCl-Lösung aus und trocknet.

Eigenschaften. Schwarzes Pulver, in konzentrierter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, in heißem Wasser mit rotvioletter Farbe löslich. Salzsäure fällt aus der Lösung einen violettschwarzen Niederschlag.

Literatur: Friedländer **3**, 397; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 229.

3. Sekundäre Disazofarbstoffe.

Über die Darstellung der sekundären Disazofarbstoffe $R^1 \to R^2 \to R^3$ vgl. auch die allgemeinen Bemerkungen auf S. 120. Besonderer Wert ist auf eine sorgfältige, d. h. vollkommene Diazotierung des Monoazofarbstoffes zu legen, zumal dann, wenn dieser in Wasser schwer löslich ist. Auch die Reaktion zwischen der Diazo-Azoverbindung $R^1 \to R^2 - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{N}} \equiv N$ und der sogenannten „Schlußkomponente" R^3 verläuft in der Regel wesentlich langsamer und schwieriger als die Kupplungen, die zu Mono- und zu primären Disazofarbstoffen führen. Es bedarf daher meist einer stundenlangen Einwirkung der Diazo-Azoverbindung auf die dritte Komponente, ehe die Bildung des Disazofarbstoffes $R^1 \to R^2 \to R^3$ als beendigt angesehen werden darf. Die sekundären Disazofarbstoffe sind rot, wenn sie auf den Atomkomplex

$$\text{(I)} \qquad C_6H_5 \cdot N{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_{10}H_7\,,$$

violettschwarz bis blauschwarz, wenn sie auf die Atomkomplexe

$$\text{(II)} \qquad C_6H_5{-}N{=}N{-}C_{10}H_6{-}N{=}N{-}C_{10}H_7$$

oder

$$\text{(III)} \qquad C_{10}H_7{-}N{=}N{-}C_{10}H_6{-}N{=}N{-}C_{10}H_7$$

zurückführbar sind. In den letzten beiden Fällen ist es die Ein-

führung des α-Naphtylaminrestes und die damit bewirkte Atomgruppierung

$$\begin{array}{c} N{=}N{-} \\ | \\ C_{10}H_6 \\ | \\ N{=}N{-} \end{array} \quad \text{in „Mittelstellung“},$$

welche die Tiefe des Farbentones bedingt.

Die vom Schema I sich ableitenden roten Disazofarbstoffe enthalten als Diazokomponenten das Aminoazobenzol, seine Homologen und Sulfonsäuren, als Azokomponenten das α- und β-Naphtol und deren Sulfonsäuren. Bei der Prüfung ihrer Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich, daß diese abhängig ist von der Stellung der Sulfogruppe:

Befindet sich diese letztere lediglich im Naphtalinkern, wie im

Brillantcroceïn, $C_6H_5-N{=}N-C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_4\begin{cases}OH\\SO_3Na\\SO_3Na\end{cases}$,

aus Aminoazobenzol ⟶ 2-Naphtol-6-8-disulfonsäure, so ist die schwefelsaure Lösung violett.

Befinden sich die Sulfogruppen lediglich in den Benzolkernen, wie im

Biebricher Scharlach, $NaO_3S-C_6H_4-N{=}N-C_6H_3\begin{cases}SO_3Na\\N{=}N-C_{10}H_6-OH\end{cases}$,

aus Aminoazobenzoldisulfonsäure ⟶ β-Naphtol, so ist die Lösungsfarbe grün.

Farbstoffe, welche die Sulfogruppe sowohl im Benzolkern als auch im Naphtalinkern enthalten, wie

Croceïnscharlach 3 B, $C_6H_4\begin{cases}SO_3Na\\N{=}N-C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_5\begin{cases}OH\\SO_3Na\end{cases}\end{cases}$,

aus Aminoazobenzolsulfonsäure ⟶ 2-Naphtol-8-sulfonsäure, lösen sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Bei der Herstellung der dem Schema II und III entsprechenden Farbstoffe verfährt man so, daß man zunächst die erste Komponente als Diazoverbindung $R^1 \cdot N_2 \cdot Cl$ mit α-Naphtylamin oder mit 1-Naphtylamin-6- bzw. -7-sulfonsäure zu einem Aminoazokörper $R^1 \cdot N_2 \cdot R^2 \cdot NH_2$ vereinigt, diesen nochmals diazotiert ($R^1 \cdot N_2 \cdot R^2 \cdot N_2 \cdot Cl$) und mit der endständigen Komponente — α-Naphtylamin, Phenyl-α-naphtylamin, Diphenyl-m-phenylendiamin, Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfonsäuren — kuppelt.

Auf diese Weise entstehen die für die Schwarzfärberei der Wolle wichtigen Farbstoffe vom Typus des Naphtol- und Naphtylaminschwarz, wie z. B.:

Naphtylaminschwarz D, $C_{10}H_5\langle^{SO_3Na}_{SO_3Na}—N{=}N—C_{10}H_6—N{=}N—C_{10}H_6·NH_2$,

aus 1-Naphtylamin-4,7-disulfonsäure ⟶ *α*-Naphtylamin ⟶ *α*-Naphtylamin;

Naphtolschwarz B, $C_{10}H_5\langle^{SO_3Na}_{SO_3Na}—N{=}N—C_{10}H_6—N{=}N—C_{10}H_4\langle^{OH}_{SO_3Na}{}^{SO_3Na}$,

aus 2-Naphtylamin-6,8-disulfonsäure ⟶ *α*-Naphtylamin ⟶ 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure;

Victoriaschwarz, $C_6H_4\langle^{SO_3Na}—N{=}N—C_{10}H_6—N{=}N—C_{10}H_4\langle^{OH}_{SO_3Na}{}^{OH}$,

aus Sulfanilsäure ⟶ *α*-Naphtylamin ⟶ 1,8-Dioxynaphtalin-4-sulfonsäure;

Diamantschwarz, $C_6H_3\langle^{OH}_{COOH}—N{=}N—C_{10}H_6—N{=}N—C_{10}H_5\langle^{OH}_{SO_3Na}$,

aus p-Aminosalicylsäure ⟶ *α*-Naphtylamin ⟶ 1-Naphtol-4-sulfonsäure. Infolge der benachbarten Stellung von Hydroxyl und Carboxyl in seinem Molekül ist das Diamantschwarz ein Beizenfarbstoff, der wegen der Echtheit seiner Chromlacke in der Wollfärberei starke Verwendung findet.

Übungsbeispiele.

1. Biebricher Scharlach.

$$NaO_3S—C_6H_4—N{=}N—C_6H_3(SO_3Na)—N{=}N—C_{10}H_6(OH)$$

Ausgangsmaterial: 35 g Aminoazobenzoldisulfonsäure (oder Na-Salz), $NaO_3S·C_6H_4—N{=}N—C_6H_4\langle^{SO_3Na}_{NH_2}$, 13 g *β*-Naphtol.

Hilfsstoffe. 10,5 g calcinierte Soda, 6,9 g $NaNO_2$ 100 %ig, 55 g konzentrierte HCl (spez. Gew. 1,19), 15,5 g Natronlauge von 40° Bé, Kochsalz.

Darstellung. 35 g Aminoazobenzoldisulfonsäure werden nebst 10,5 g calcinierter Soda in 4 l Wasser gelöst. Nach Hinzufügung einer konzentrierten Lösung von 6,9 g Natriumnitrit (100 %ig)

wird das mit Eis gekühlte Gemisch in die gekühlte Mischung von 55 g konzentrierter Salzsäure (D 1,19) und 500 ccm Wasser eingerührt. Es scheiden sich rötlichbraune, glitzernde Kristalle der Diazoazosulfonsäure ab. Nach zwei Stunden läßt man die Suspension in die Lösung von 13 g β-Naphtol und 15,5 g Natronlauge (40° Bé) in 500 ccm Wasser unter Rühren einlaufen. Aus der roten Lösung wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Braunrotes Pulver. In der wäßrigen Lösung bringt Alaunlösung einen gelatinösen roten Niederschlag des schwer löslichen Aluminiumsalzes hervor. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit grüner Farbe.

Literatur: Friedländer **1**, 443; Nietzki, Ber. **13**, 800 (1838); Schultz-Julius, Tabellen Nr. 179.

2. Naphtolschwarz B.

NaO_3S, NaO_3S —N=N— —N=N— SO_3Na, HO, SO_3Na.

Ausgangsmaterial: $^1/_{10}$ Mol. = 42 g Amino-G-Salz (M = 420), 14,3 g α-Naphtylamin 100 %ig, etwas mehr als $^1/_{10}$ Mol. R-Salz = etwa 50 g (M = 463).

Hilfsstoffe: Eis, zweimal 6,9 g $NaNO_2$ 100 %ig, 30 + 10 + 10 ccm konzentrierte HCl (spez. Gew. 1,19), Na-Acetatlösung, NaCl-Lösung, 20 g calcinierte Soda.

Die **Darstellung** dieses Farbstoffes zerfällt in diejenige der Aminoazonaphtalindisulfonsäure

NaO_3S, NaO_3S N=N— —NH_2

und die des Naphtolschwarz selbst.

1. Aminoazonaphtalindisulfonsäure. 34,7 g 2-Naphtylamin-6,8-disulfonsaures Natrium (100 %ig; der Gehalt ist genau zu bestimmen und eventuell das entsprechend größere Quantum anzuwenden) werden in 500 ccm Wasser gelöst und mit der Lösung von 6,9 g Natriumnitrit (100 %ig) in 30 ccm Wasser gemischt. Die Mischung rührt man in gut gekühlte verdünnte Salzsäure (30 ccm konzentrierte Salzsäure 500 ccm Wasser) ein. Sollte nach einer Viertelstunde noch freie Salpetrigsäure mittels Jodkaliumstärkepapier

nachweisbar sein, so setzt man gelöstes Naphtylamindisulfonsaures Natrium vorsichtig zu, bis die Salpetrigsäure gerade verschwunden ist. Nach halbstündigem Stehen rührt man die so erhaltene Diazolösung in die Lösung von 14,3 g α-Naphtylamin und 10 ccm konzentrierter Salzsäure (D 1,19) in 500 ccm Wasser ein. Die Flüssigkeit färbt sich tief orangerot und scheidet auf Zusatz von Natriumacetat und Kochsalz das Natriumsalz der Aminoazosulfonsäure (s. o.) in rotvioletten Flocken aus, welche auf einem Faltenfilter aus gehärtetem Papier gesammelt und mit etwas Kochsalzlösung gewaschen werden.

2. Naphtolschwarz. Der Filterrückstand wird mit 2 l Wasser zur Lösung gebracht unter Hinzufügung von so viel Salzsäure, daß eine klare, eventuell zu filtrierende orangerote Lösung entsteht. Diese wird mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure (D 1,19) versetzt und unter Kühlung mit Eis unter Rühren allmählich mit der Lösung von 6,9 g Natriumnitrit (100 $^0/_0$ig) in 20 ccm Wasser vereinigt. Die nach einstündigem Rühren fertig gebildete Diazolösung läßt man in die Lösung von $^1/_{10}$ Mol. 2-Naphtol-3,6-disulfonsaurem Natrium (35 g 100 $^0/_0$ig) und 20 g calcinierte Soda in 500 ccm Wasser einlaufen. Für alkalische Reaktion der Flüssigkeit während der ganzen Dauer der zweiten Kupplung ist Sorge zu tragen. Die blauviolette Lösung wird nach mehrstündigem Stehen erwärmt, worauf der Farbstoff durch Einrühren von Kochsalz abgeschieden wird.

Eigenschaften. Nach dem Abfiltrieren, Trocknen auf Ton und Zerreiben bildet er ein violettschwarzes Pulver mit Bronzeglanz, in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

Literatur: Friedländer 1, 450; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 200.

III. Pyrazolonfarbstoffe.

Die Pyrazolonfarbstoffe, von denen bisher nur wenige technische Verwendung gefunden haben, leiten ihren Namen ab von dem einfachsten Pyrazolon der Konstitution

$$\begin{array}{l} CH{=\!=}N \diagdown \\ | \qquad\qquad\;\; NH \\ CH_2{-}CO \diagup \end{array}$$

(also CO in 5-Stellung!), welches selbst farblos und wohl nicht als eigentliches Chromogen anzusehen ist. Die in 4-Stellung befindliche CH_2-Gruppe ist durch eine erhöhte Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. So entstehen insbesondere z. B. durch Kuppeln der Pyrazolone,

$$\begin{array}{l} R \\ | \\ C{=\!=\!=}N \diagdown \\ | \qquad\qquad\;\; N \cdot R', \\ CH_2{-}CO \diagup \end{array}$$

mit Diazoniumchloriden, $R'' \cdot N_2 \cdot Cl$, Verbindungen der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{l} R \\ | \\ C{=\!=\!=}N \diagdown \\ | \qquad\qquad\;\; N \cdot R' \text{ (Azo-Formel)} \\ CH{-}CO \diagup \\ | \\ N_2{-}R'' \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} R \\ | \\ C{=\!=}N \diagdown \\ | \qquad\qquad\;\; N \cdot R' \text{ (Hydrazon-Formel),} \\ C{-}CO \diagup \\ \| \\ N \cdot NH \cdot R'' \end{array}$$

die einen ausgeprägten Farbstoffcharakter besitzen, der nach dem oben Gesagten wohl vorwiegend auf das Vorhandensein einer Azo-($-N=N-R''$) bzw. einer Hydrazongruppe ($=N \cdot NH \cdot R''$) zurückzuführen ist. Die Gewinnung solcher Pyrazolonfarbstoffe aus Pyrazolonen durch Kombination derselben mit Diazoverbindungen gestaltet sich in der Regel sehr einfach und entspricht vollkommen der Darstellung eines normalen Azofarbstoffes aus Diazo- und Azokomponente, z. B. aus Benzoldiazoniumchlorid und Naphtolsulfonsäure.

Es besteht aber auch noch eine zweite Darstellungsmöglichkeit, wie sich aus folgendem ergibt: Die Pyrazolone werden in der Regel aus β-Keto-Carbonsäuren (bzw. deren Estern) und Hydrazinen gewonnen:

$$\begin{array}{l} R \\ | \\ CO \; + \;\; H_2N \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\quad NH \cdot R' \\ CH_2{-}COOH \end{array} \longrightarrow 2\,H_2O \text{ (bzw. Alkohol)} + \begin{array}{l} R \\ | \\ C{=\!=}N \diagdown \\ | \qquad\qquad\; N \cdot R'. \\ CH_2{-}CO \diagup \end{array}$$

β-Keto-Carbonsäure + Hydrazin — Pyrazolon

Andererseits kann der Pyrazolonfarbstoff als Hydrazon des 4-Keto-pyrazolons (s. o.) aufgefaßt und mithin als nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \mathrm{R} \\ | \\ \mathrm{C{=\!=}N} \\ | \qquad\quad \rangle \mathrm{N \cdot R'} \\ \mathrm{CO{-}CO} \\ + \ \mathrm{H_2N \cdot NHR''} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \mathrm{R} \\ | \\ \mathrm{C{=\!=}N} \\ | \qquad\quad \rangle \mathrm{N \cdot R'} \\ \mathrm{C{-}CO} \\ \| \\ \mathrm{N \cdot NH \cdot R''} \end{array}$$

entstanden gedacht werden. 4-Ketopyrazolone werden ihrerseits aber aus α,β-Diketo-Carbonsäuren erhalten. Aus alledem geht hervor, daß man einen Pyrazolonfarbstoff auch erhalten kann, wenn man auf α,β-Diketo-Carbonsäuren vom Typus

$$\begin{array}{l} \mathrm{R} \\ | \\ \mathrm{CO} \\ | \\ \mathrm{CO{-}COOH} \end{array}$$

unmittelbar 2 Mol. Hydrazin, die unter sich gleich oder verschieden sein können, einwirken läßt. Von diesen findet das eine für die Pyrazolon-, das andere für die Hydrazonbildung Verwendung, gemäß dem Schema:

$$\begin{array}{l} \mathrm{R} \\ | \\ \mathrm{CO} + \ \mathrm{H_2N} \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad \mathrm{NH \cdot R'} \\ \mathrm{CO{-}COOH} \\ \quad \mathrm{H_2} \\ + \ \| \\ \quad \mathrm{N{-}NH \cdot R''} \end{array} \longrightarrow 3\,\mathrm{H_2O} + \begin{array}{l} \mathrm{R} \\ | \\ \mathrm{C{=\!=}N} \\ | \qquad\quad \rangle \mathrm{NR'} \\ \mathrm{C{-}CO} \\ \| \\ \mathrm{N \cdot NH \cdot R''} \end{array}$$

Nach diesem Verfahren stellt man in der Technik einen der ältesten Pyrazolonfarbstoffe, das T a r t r a z i n, dar. Hierbei geht man aus von dem Dihydrat einer α,β-Diketo-Carbonsäure, nämlich dem dioxyweinsauren Natron:

$$\begin{array}{l} \mathrm{COONa} \\ | \\ \mathrm{C(OH)_2} \\ | \\ \mathrm{C(OH)_2{-}COONa}, \end{array}$$

und kondensiert dasselbe mit 2 Mol. Phenylhydrazin-p-sulfonsäure, $\mathrm{H_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H}$, nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} \mathrm{COONa} \\ | \\ \mathrm{C(OH)_2} + \quad \mathrm{H_2N} \diagdown \ \text{(1. Molekül)} \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \mathrm{NH{-}C_6H_4 \cdot SO_3H} \\ \mathrm{C(OH)_2{-}COONa} \end{array} \longrightarrow 4\,\mathrm{H_2O} + \begin{array}{l} \mathrm{COONa} \\ | \\ \mathrm{C{=\!=}N} \\ | \qquad\quad \rangle \mathrm{N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na} \\ \mathrm{CO{-}CO} \end{array}$$

$$\text{und} \quad \begin{array}{l} \mathrm{COONa} \\ | \\ \mathrm{C{=\!=}N} \\ | \qquad\quad \rangle \mathrm{N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na} \\ \mathrm{CO{-}CO} \\ + \ \mathrm{H_2} \\ \quad \| \\ \mathrm{N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H} \\ \quad \text{(2. Molekül)} \end{array} \longrightarrow \mathrm{H_2O} + \begin{array}{l} \mathrm{COOH} \\ | \\ \mathrm{C{=\!=}N} \\ | \qquad\quad \rangle \mathrm{N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na}. \\ \mathrm{C{-}CO} \\ \| \\ \mathrm{N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na} \\ \\ \quad \text{T a r t r a z i n} \end{array}$$

Die freie Phenylhydrazin-p-sulfonsäure (aus Diazosulfanilsäure durch Reduktion erhältlich, s. S. 72) ist in Wasser schwer, ihr Na-Salz hingegen leicht löslich. Umgekehrt ist das Na-Salz der Dioxyweinsäure (die aus Weinsäure durch Oxydation mit HNO_3 entsteht, wobei als Zwischenkörper eine Nitroweinsäure auftritt, s. S. 82 f.) in Wasser sehr schwer löslich, während die freie Säure, die bei 98° unter Zersetzung schmilzt, leichter löslich ist. Die Kondensation der beiden Komponenten zum Farbstoff erfolgt ziemlich leicht beim bloßen Erhitzen in wäßriger Lösung auf dem Wasserbade. Die beiden Na-Atome der Dioxyweinsäure wandern, entsprechend der stärkeren Acidität der Sulfogruppen gegenüber der Carboxylgruppe, zu den ersteren (s. Reaktionsschema). Der technische Farbstoff stellt das Tri-Na-Salz dar, weshalb es nach vollendeter Farbstoffbildung einer Neutralisation des Farbstoffes mit Soda bedarf.

Übungsbeispiel.

Tartrazin.

(Konstitutionsformel s. o.)

Ausgangsmaterial: p-Phenylhydrazinsulfonsäure, dioxyweinsaures Natron.

Hilfsstoff: Konzentrierte Sodalösung.

Darstellung. Man verreibt in einem Reibschälchen 10 g Phenylhydrazinsulfonsäure mit 5 g dioxyweinsaurem Natron und etwa 25—35 ccm Wasser und erwärmt den dünnen Brei in einem Kölbchen so lange auf dem kochenden Wasserbade, bis völlige Lösung eingetreten ist; nötigenfalls erhitzt man die Reaktionsflüssigkeit kurze Zeit zum gelinden Sieden. Den Fortschritt der Farbstoffbildung erkennt man an der zunehmenden Färbung des Reaktionsgemisches. Ist dieselbe beendigt, so wird mit konzentrierter Sodalösung neutralisiert (Prüfung mit Lackmuspapier!), von etwaigen Verunreinigungen heiß filtriert und das Filtrat zur Kristallisation gestellt. Tritt hierbei eine Ausscheidung von Farbstoff nicht oder nur in ungenügendem Maße ein, so kann dieselbe durch Zugabe von festem NaCl herbeigeführt werden.

Eigenschaften. Tartrazin dient in Form seines Tri-Na-Salzes als gelber Farbstoff für Wolle. Es ist ein sehr leicht lösliches gelbes, kristallinisches Pulver; durch Natronlauge wird die Farbe etwas rötlicher.

Literatur: Schultz-Julius, Tabellen Nr. 95; Anschütz, Ann. **294**, 226; Gnehm und Bender, Ann. **299**, 127.

IV. Diphenylmethan- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Werden im Methan, CH_4, zwei bzw. drei Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt, so resultieren die aromatischen Kohlenwasserstoffe:

$$H_2C\left<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad HC\left<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right. .$$

Diphenylmethan — Triphenylmethan

Beide sind die Muttersubstanzen einer Reihe technisch außerordentlich wichtiger Farbstoffe.

I. Diphenylmethanfarbstoffe.

Das Diphenylmethan steht in naher Beziehung zum Diphenylketon oder Benzophenon, da letzteres durch Reduktion zunächst in Benzhydrol,

$$\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}\!\!>C\left<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right. ,$$

und schließlich in Diphenylmethan übergeht.

Dieselbe Beziehung besteht zwischen dem Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan:

$$H_2C\left<\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$$

und dem Tetramethyl-p-diaminobenzophenon (Michlers Keton):

$$O{:}C\left<\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}\right. ,$$

welche, ersteres durch Oxydation, letzteres durch Reduktion, in das entsprechende Benzhydrol (Michlers Hydrol),

$$\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}\!\!>C\left<\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}\right. ,$$

übergeführt werden.

Wird in genanntem Keton das Sauerstoffatom durch die äquivalente Iminogruppe oder durch den zweiwertigen Rest eines primären aromatischen Amins, wie $=N\cdot C_6H_5$, ersetzt, so entstehen die sogen. Auramine, die, nach der Formel

$$R-N=C\left<\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$$

zusammengesetzt, daher auch als Ketonimine oder Azomethine bezeichnet werden können.

Die Salze, welche diese Basen mit Säuren bilden, haben, das Chlorhydrat als Beispiel genommen, die Formel:

$$R-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Cl}{N}}=C<\begin{matrix} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

Die Auramine sind Tanninfarbstoffe (s. S. 327). Die einfachsten Glieder färben die Faser gelb. Ihre arylierten Substitutionsprodukte erteilen letzterer eine bräunliche Farbe. Zu technischer Verwendung sind diese nicht gelangt.

Für ihre Darstellung kommen folgende Verfahren in Betracht:

1. Erhitzen eines Gemenges von Michlerschem Keton und Salmiak in Gegenwart von entwässertem Chlorzink (Caro und Kern). Hierbei bildet sich Auraminchlorhydrat nach der Gleichung:

$$O:C<\begin{matrix} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_4NCl \longrightarrow H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Cl}{N}}=C<\begin{matrix} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O.$$

2. Erhitzen von Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit Schwefel, Salmiak und Kochsalz in einem Ammoniakstrom (Sandmeyer). Als Zwischenprodukt entsteht dabei Tetramethyldiaminothiobenzophenon:

$$S=C<\begin{matrix} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix},$$

welches sich mit Ammoniak unter Schwefelwasserstoffbildung zu Auramin umsetzt.

Die Auramine sind als Salze gegen kochendes Wasser unbeständig. Sie werden gespalten in Amin und Keton:

$$H\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Cl}{N}} \;\vdots\; =C<\begin{matrix} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

$$H_2 \;\vdots\; O$$

Salmiak ⋮ Michlers Keton

Schwefelwasserstoff bildet mit ihnen Amin und Thioketon, Schwefelkohlenstoff erzeugt Rhodanwasserstoff bzw. Arylsenföl und Thioketon.

Nascierender Wasserstoff führt die Auraminbasen in alkoholischer Lösung in Leukauramine über, welche auch durch Umsetzung von Ammoniak bzw. primären Aminen mit Michlers Hydrol darstellbar sind:

$$HN{=}C{<}{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \atop C_6H_4\cdot N(CH_3)_2} + H_2 \longrightarrow H_2N{-}CH{<}{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \atop C_6H_4\cdot N(CH_3)_2} \quad \text{und}$$

Leukauramin

$$C_6H_5\cdot NH_2 + {HO \atop H}{>}C{<}{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \atop C_6H_4\cdot N(CH_3)_2} \rightarrow C_6H_5\cdot NH{-}CH{<}{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \atop C_6H_4\cdot N(CH_3)_2} + H_2O\,.$$

Phenylleukauramin

Derartige Arylleukauramine lassen sich auch durch Umsetzung von Arylaminen mit Leukauramin erhalten:

$$C_6H_5\cdot NH_2 + {H_2N \atop H}{>}C{<}{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \atop C_6H_4\cdot N(CH_3)_2} \rightarrow C_6H_5\cdot NH{-}CH{<}{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \atop C_6H_4\cdot N(CH_3)_2} + NH_3\,.$$

Die Leukauramine werden durch Säuren außerordentlich leicht zerlegt in Ammoniak (bzw. Amin) und Hydrol:

$$\underset{H\ \ OH}{H_2N{-}\vdots{-}C}{\lessdot}\begin{matrix} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\,, \\ H \end{matrix}$$

dessen Auftreten an der blauen Farbe seines chinoiden Salzes namentlich bei Anwendung von Essigsäure kenntlich ist:

$${H \atop HO}{>}C{<}{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \atop C_6H_4\cdot N(CH_3)_2} + HOOC\cdot CH_3 \longrightarrow HC{<}{C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \atop C_6H_4{=}\underset{O\cdot CO\cdot CH_3}{N}(CH_3)_2} + H_2O\,.$$

Blaues Hydrol-Acetat

Übungsbeispiel.

Auramin: $\underset{Cl}{\overset{H}{HN}}{=}C{<}{C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \atop C_6H_4{-}N(CH_3)_2}$.

Ausgangsmaterial: 10 g Tetramethyldiaminobenzophenon,
10 g Salmiak,
10 g entwässertes Chlorzink.

Darstellung. Die innige Mischung von 10 g MICHLERschem Keton, 10 g trocknem Salmiak und 10 g durch Schmelzen entwässertem und pulverisiertem Chlorzink wird (zweckmäßig in einer LIEBIGschen Fleischextraktbüchse) in einem auf 200° angeheizten Ölbade unter zeitweiligem Rühren mit einem Glasstab so lange erhitzt, bis sich eine Probe in warmem Wasser vollständig löst. Dies ist nach etwa $1^1/_2$ Stunden der Fall. Nach dem Erkalten wird die nunmehr dunkelgelbe und feste Schmelze pulverisiert und zur Entfernung der überschüssigen anorganischen Salze mit 100 ccm Wasser kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur digeriert. Der ab-

gesaugte Rückstand wird in 4 l Wasser auf dem Wasserbade bei 50° bis zur Lösung erwärmt und darauf filtriert. Aus dem gelben Filtrat wird durch Einrühren von gepulvertem Kochsalz das Auramin in der Form feiner gelber Blättchen ausgeschieden. Es wird abfiltriert, mit Kochsalzlösung ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Nimmt man zum Lösen der Schmelze wenig Wasser, so erhält man das in gelben Blättern kristallisierende Chlorzinkdoppelsalz des Auramins.

Eigenschaften. Gelbes, kristallinisches Pulver, in Wasser mit hellgelber Farbe schwer löslich in der Kälte, leicht löslich bei 70°; löslich in Alkohol. Die wäßrige Lösung entfärbt sich auf Zusatz von Salzsäure beim Kochen (Spaltung in Salmiak und Tetramethyldiaminobenzophenon). Sie gibt (vor dem Kochen) auf Zusatz von Natronlauge einen weißen Niederschlag der Auraminbase, welche, in Äther gelöst, verdünnte Essigsäure beim Schütteln gelb färbt; nach dem Kochen mit Salzsäure hingegen auf Zusatz von Natronlauge einen weißen Niederschlag von MICHLERs Keton, welcher, in Äther gelöst, beim Schütteln mit verdünnter Essigsäure diese farblos läßt.

Literatur: CARO und KERN, FRIEDLÄNDER **1**, 99; FEHRMANN, Ber. **20**, 2844; GRAEBE, Ber. **20**, 3260; FEER, FRIEDLÄNDER **2**, 60; SCHULTZ-JULIUS, Tab. Nr. 401.

II. Triphenylmethanfarbstoffe.

Die Triphenylmethanfarbstoffe sind, in ihrer Leukoform, auxochrom substituierte Triphenylmethan- bzw. Diphenyltolylmethan- und Diphenylnaphtylmethanverbindungen.

Führt man in jedes Phenyl paraständig zum „Methankohlenstoff" eine Aminogruppe bzw. Hydroxylgruppe ein, so erhält man das p-Triamino- bzw. p-Trioxytriphenylmethan:

$$H_2N\cdot H_4C_6{-}\overset{H}{\underset{C_6H_4\cdot NH_2}{C}}{-}C_6H_4\cdot NH_2 \qquad HO\cdot H_4C_6{-}\overset{H}{\underset{C_6H_4\cdot OH}{C}}{-}C_6H_4\cdot OH\,.$$

p-Triaminotriphenylmethan — p-Trioxytriphenylmethan

Wie das Triphenylmethan bei der Oxydation Triphenylcarbinol liefert:

$$HC\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases} + O \longrightarrow HO\cdot C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases},$$

so verwandeln sich auch die erwähnten Triphenylmethanderivate in die entsprechenden Carbinolverbindungen:

$$H_2N\cdot H_4C_6-\overset{OH}{\underset{\displaystyle C_6H_4\cdot NH_2}{C}}-C_6H_4\cdot NH_2 \quad \text{und} \quad HO\cdot H_4C_6-\overset{OH}{\underset{\displaystyle C_6H_4\cdot OH}{C}}-C_6H_4\cdot OH,$$

p-Triaminotriphenylcarbinol — p-Trioxytriphenylcarbinol

welche durch Wasseraustritt in die chinoiden Körper:

$$H_2N\cdot H_4C_6-\underset{\displaystyle C_6H_4=NH}{\overset{}{C}}-C_6H_4\cdot NH_2 \quad \text{und} \quad HO\cdot H_4C_6-\underset{\displaystyle C_6H_4=O}{C}-C_6H_4\cdot OH$$

Diaminofuchsonimin (Pararosanilin) — Dioxyfuchson (Aurin)

übergehen. Diesen entsprechen die Grundsubstanzen:

$$H_5C_6-\underset{\displaystyle C_6H_4=NH}{C}-C_6H_5 \quad \text{und} \quad H_5C_6-\underset{\displaystyle C_6H_4=O}{C}-C_6H_5,$$

Fuchsonimin — Fuchson

als die einfachsten Repräsentanten der Fuchsoniminfarbstoffe und der Fuchsonfarbstoffe.

A. Fuchsoniminfarbstoffe.

Als Fuchsoniminfarbstoffe sind alle vom Triphenylmethan und seinen Analogen abgeleiteten basischen Farbstoffe zu betrachten, welche stickstoffhaltige Gruppen enthalten. Sie werden daher auch als Aminotriphenylmethanfarbstoffe bezeichnet und nach Baeyers Vorschlag zweckmäßig als basische Abkömmlinge des Fuchsonimins angesprochen.

Das Fuchsonimin ist farbig, es bildet rotorange Salze, welche nur tannierte Baumwolle färben. Sein Farbstoffcharakter tritt erst dann deutlich in die Erscheinung, wenn mindestens eine (freie oder substituierte) Aminogruppe paraständig zum Methankohlenstoff in einen der nicht chinoiden Benzolreste eintritt.

Bezüglich der Farbe solcher Farbstoffe gelten folgende Regeln:

Die Einführung einer Aminogruppe in das Fuchsonimin führt zu einer Base, welche rotviolette Salze bildet (Döbners Violett, s. u.).

Die weitere Amidierung des noch nicht substituierten Benzolkerns in diesem Farbstoff hat die Bildung des bläulichroten p-Ros-

anilins zur Folge. Die Alkylierung beider Farbstoffe bedingt deren Übergang in grüne bzw. blauviolette und blaue Farbstoffe. Die höher alkylierten Diaminofuchsonimoniumchloride (Fuchsine) werden zu grünen Farbstoffen durch Unwirksammachen einer (eventuell substituierten) Aminogruppe, sei es durch Anlagerung eines quaternär gebundenen Halogenalphyls (Methylgrün aus Kristallviolett), sei es durch Anlagerung eines weiteren Äquivalents Säure (labile grüne Salze), oder durch Skraupieren der Aminogruppe, durch Acetylieren oder durch gänzliche Entfernung derselben (Malachitgrün).

Die Rosanilinfarbstoffe sind die einfachsauren Salze basischer Derivate des Fuchsonimoniums:

$H_5C_6—C—C_6H_5$ (=C_6H_4=) $H—N(Cl)—H$

Fuchsonimoniumchlorid

$H_5C_6—C—C_6H_5$ (=C_6H_4=) $H_3C—N(Cl)—CH_3$

Fuchsondimethylimoniumchlorid

Die Farbbasen (Fuchsonimine) verwandeln sich unter dem Einfluß der Alkalien durch Wasseranlagerung, unter Vernichtung des chinoiden Chromophors, in Carbinolverbindungen (den umgekehrten Vorgang der Bildung von Farbstoffbasen aus Carbinolen s. oben).

Durch Reduktion gehen die Rosanilinfarbstoffe in Leukobasen (basische Abkömmlinge des Triphenylmethans und seiner Analogen) über, welche nicht befähigt sind, mit Säuren Farbstoffe zu geben, durch Oxydation jedoch sich in Carbinolbasen verwandeln, welche durch Wasserabspaltung die eigentlichen Farbbasen und, mit einem Säuremolekül zusammentretend, die Farbstoffe liefern.

A. Diaminotriphenylmethanfarbstoffe.

Das einfachste Glied dieser Farbstoffgruppe, welche man auch als Farbstoffe der Malachitgrünreihe bezeichnet, ist

Doebners Violett (Aminofuchsonimoniumchlorid)

$C_6H_5—C—C_6H_4—NH_2$ (=C_6H_4=) $H—N(Cl)—H$,

welches als ihre Muttersubstanz zu betrachten ist, von der sie sich durch Alkylierung ableiten lassen.

Diese Farbkörper entstehen bei der Wechselwirkung aromatischer Aldehyde mit primären, sekundären und tertiären aromatischen Basen bei Gegenwart von Säuren oder Chlorzink in der Wärme in der Form ihrer Leukoverbindungen, welche durch einen nachfolgenden Oxydationsprozeß in die Farbstoffe umgewandelt werden (E. und O. FISCHER).

So bildet sich z. B. das Malachitgrün im Sinne der Gleichungen:

1) $HC(C_6H_5)=O + 2\,H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \longrightarrow HC(C_6H_5)(C_6H_4\cdot N(CH_3)_2)_2 + H_2O$.

Benzaldehyd — Dimethylanilin — Tetramethyldiaminotriphenylmethan

2) $HC(C_6H_5)(C_6H_4\cdot N(CH_3)_2)_2 + O \longrightarrow HO\cdot C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot N(CH_3)_2)_2$.

Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol

3) $HO\cdot C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot N(CH_3)_2)_2 + HCl \longrightarrow C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot N(CH_3)_2)(C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl) + H_2O$.

Malachitgrün (Tetramethylaminofuchsonimoniumchlorid)

Neben diesem technischen Verfahren gibt es ein zweites, praktisch wertloses von beschränkterer Anwendung, welches in der Einwirkung von Benzotrichlorid auf aromatische Basen in Gegenwart von Chlorzink besteht und die direkte Bildung der Farbstoffe zur Folge hat (DOEBNER).

Die Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin z. B. führt zum Malachitgrün:

$$Cl{-}C(C_6H_5)Cl_2 + 2\,H\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \longrightarrow 2\,HCl +$$

$$Cl{-}C(C_6H_5)(C_6H_4{-}N(CH_3)_2)_2 \longrightarrow C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot N(CH_3)_2)(C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl) .$$

Die so erzeugten blaugrünen bis grünen Farbstoffe sind basischer Natur, von großer Farbkraft und dienen zum Färben aller Spinnfasern.

Übungsbeispiel.

Malachitgrün: $3\left[C\begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ -C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown C_6H_4=N(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Cl \end{matrix} \right] + 2ZnCl_2 + H_2O$.

Ausgangsmaterial: 50 g Dimethylanilin,
20 g Benzaldehyd,
20 g entwässertes und gepulvertes Chlorzink,
Bleisuperoxydpaste.

Vorgang s. oben. Der aus dem Methankörper durch Oxydation mit Bleisuperoxyd erhaltene und als Chlorhydrat in Lösung befindliche grüne Farbstoff ist schwer abzuscheiden; mit Chlorzink jedoch bildet er ein gleichfarbiges Doppelsalz:

$$3(C_{23}H_{25}N_2Cl) + 2ZnCl_2 + H_2O\,,$$

welches sich durch Kochsalz aus der wäßrigen Lösung abscheiden läßt.

Darstellung. 1. Leukobase: Eine Mischung von 50 g Dimethylanilin und 20 g Benzaldehyd (beide frisch destilliert) wird unter Zusatz von 20 g Chlorzink, welches man zuvor in einer Porzellanschale geschmolzen und nach dem Erkalten pulverisiert hat, in einem 1 l-Rundkolben unter zeitweiligem Schütteln 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dann leitet man durch den mit einem abwärts gerichteten Kühler verbundenen und mit direkter Flamme erhitzten Kolben so lange Wasserdampf, bis keine Öltropfen (Dimethylanilin und etwas Benzaldehyd) mehr übergehen. Man erhält so die nicht flüchtige Leukobase des Farbstoffes in Form einer zähen Masse, welche an der Wandung des Destillierkolbens festhaftet. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, gießt man das Wasser ab, wäscht die Base mehrmals mit Wasser nach und löst sie im Kolben selbst unter Erwärmen auf dem Wasserbade in Alkohol auf. Nach dem Filtrieren läßt man die Lösung über Nacht an einem kühlen Ort stehen, wobei die Base sich in farblosen Kristallen abscheidet, welche abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen und auf Ton getrocknet werden. Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich noch eine zweite Kristallisation gewinnen. Sollte sich die Base nicht kristallisiert, sondern ölig abscheiden, was häufig schon nach kurzem Stehen der filtrierten Lösung eintritt, so rührt dies daher, daß man zu wenig Alkohol angewandt hat. Man fügt in diesem Falle zu der Lösung noch etwas Alkohol und erhitzt, bis das Öl gelöst ist.

2. Oxydation der Leukobase: 14,4 g der trocknen Leukobase werden unter Erwärmen in etwa 17,6 g verdünnter Salzsäure (D 1,095) gelöst. (Diese Salzsäure wird in der Weise bereitet, daß man gleiche Volumina konzentrierter Salzsäure und Wasser miteinander mischt, das spez. Gew. dieser Mischung, nachdem dessen Temperatur durch Kühlung auf 15° gebracht worden ist, bestimmt und ihr so viel entnimmt, als 2 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Base entspricht, nämlich 3,81 g HCl.) Die farblose Lösung wird in einem 2 l-Filtrierstutzen mit 1150 g Wasser verdünnt, mit 144 g Essigsäure (D 1,05) versetzt und durch Einwerfen von Eisstücken auf + 3° gekühlt. Nun wird unter kräftigem Turbinieren innerhalb 5 Minuten eine 11,4 g PbO_2 entsprechende frisch bereitete (s. S. 103) Bleisuperoxydpaste, welche mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt worden ist, eingetragen. Nachdem das Reaktionsgemisch noch weitere 5 Minuten turbiniert worden ist, fügt man die Lösung von 14,4 g Glaubersalz in 80 ccm Wasser hinzu und filtriert nach einiger Zeit vom Bleisulfat ab. Das Filtrat wird mit der filtrierten Lösung von 11,5 g Chlorzink in 20 ccm Wasser vermischt. Darauf läßt man so lange gesättigte Kochsalzlösung zulaufen, bis eine Probe, auf Filtrierpapier gebracht, nur noch schwach gefärbt ausläuft, d. h. bis aller Farbstoff ausgefällt ist. Er wird auf einem gehärteten Filter gesammelt, in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, filtriert und nochmals mit Kochsalzlösung gefällt. Schließlich wird filtriert, mit Kochsalzlösung ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Metallisch grüne, glänzende Kristalle, in Wasser und Alkohol mit blaugrüner Farbe löslich. Die wäßrige Lösung läßt auf Zugabe von Natronlauge einen blaßgelbgrünen, flockigen Niederschlag fallen, welcher sich in Äther mit gelber Farbe löst. Die ätherische Lösung färbt sich auf Zugabe einiger Tropfen Essigsäure blaugrün.

Literatur: O. Fischer, Ber. **10**, 1625; **11**, 950; **14**, 2520; Ann. **206**, 129; E. und O. Fischer, Ber. **11**, 1081; **12**, 791, 796, 2348; Doebner, Ber. **11**, 1236, 2274; **12**, 1010; **13**, 2222; Ann. **217**, 250; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 403.

Sulfonsäuren der Diaminotriphenylmethanfarbstoffe.

Die für die Wollfärberei wichtigen Sulfonsäuren der Diaminotriphenylmethanfarbstoffe, welche in ihren älteren Gliedern als Säuregrün-Marken bekannt geworden sind, entstehen durch Kondensation aromatischer Aldehyde (Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd) mit benzylierten (tertiären) aromatischen Basen, Sulfonieren des gebildeten Methankörpers und Oxydation des letzteren zur Farbstoffsulfonsäure.

So bildet sich z. B. das Lichtgrün SF nach folgendem Schema:

$$C_6H_5\cdot CHO + 2\,C_6H_5\cdot N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow HC\!\begin{cases}C_6H_5\\ C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}\\ C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}\end{cases}$$

$$\xrightarrow{+3\,SO_3} HC\!\begin{cases}C_6H_4\cdot SO_3H\\ C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H\end{matrix}\\ C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H\end{matrix}\end{cases}$$

$$\xrightarrow{+O} HO\cdot C\!\begin{cases}C_6H_4\cdot SO_3H\\ C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H\end{matrix}\\ C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H\end{matrix}\end{cases}$$

$$\longrightarrow C\!\begin{cases}C_6H_4\cdot SO_2 \text{—}\\ C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H\end{matrix}\\ C_6H_4{=}N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H\end{matrix}\\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \text{—}\end{cases} + H_2O\,.$$

Farbsäure des Lichtgrün SF

Eine besondere Bedeutung haben wegen ihrer Alkaliechtheit, die den vorstehenden Farbstoffen zufolge ihrer leichten Umwandlung in farblose Hydrolsulfonsäuren fehlt, und wegen ihres schönen grünlichblauen Tones die Farbstoffe der Patentblaugruppe erlangt. Diese Eigenschaften sind nach Sandmeyer auf das Vorhandensein einer Sulfogruppe in Orthostellung zum Methankohlenstoff zurückzuführen. So entsteht das alkaliechte Erioglaucin aus o-Sulfobenzaldeyd und Äthylbenzylanilinsulfonsäure nach folgendem Schema:

$$C_6H_4\!\begin{matrix}-SO_3H\\ -CHO\end{matrix} + 2\,C_6H_5\cdot N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix}H\\ |\\ C{=}\left[C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H\end{matrix}\right]_2\\ |\\ C_6H_4-SO_3H\end{matrix} \xrightarrow{+O}$$

$$\begin{matrix}OH\\ |\\ C{=}\left[C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H\end{matrix}\right]_2\\ |\\ C_6H_4-SO_3H\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix}HO_3S\cdot H_4C_6\\ H_5C_2\end{matrix}\!>\!N-C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_4-SO_2}{|}}{C}{=}C_6H_4{=}N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ C_6H_4\cdot SO_3H\end{matrix}\,;\quad N-O-SO_2$$

Farbsäure des Erioglaucins

Das durch Kondensation von Metaoxybenzaldehyd mit Diäthylanilin, Sulfonieren und nachfolgende Oxydation herstellbare, von HERRMANN 1888 gefundene Patentblau hat als freie Farbsäure die Zusammensetzung:

$(H_5C_2)_2N$ — $N(C_2H_5)_2$
C | O
SO_2
HO
SO_3H

B. Triaminotriphenylmethanfarbstoffe.

Im Jahre 1858 beobachtete VERGUIN in der Färberei von Renard frères & Franc in Lyon, daß beim Erhitzen von Anilin mit Zinnchlorid ein roter Farbstoff entsteht, welchen man Fuchsin nannte, und welcher alsbald auch unter Verwendung der verschiedensten anderen Oxydationsmittel (Quecksilbernitrat, Arsensäure, Nitrobenzol usw.) fabrikmäßig hergestellt wurde. Die sich daran knüpfenden wissenschaftlichen Untersuchungen von A. W. HOFMANN, EMIL und OTTO FISCHER, CARO, DALE, SCHORLEMMER, ROSENSTIEHL, DOEBNER u. a. haben sowohl über die Konstitution des Fuchsins, wie auch über den Mechanismus seiner Bildung Aufklärung verschafft.

E. und O. FISCHER wiesen nach, daß die durch Reduktion des Fuchsins erhaltene Base, das Leukanilin, ein primäres Triamin ist, welches durch Behandlung mit salpetriger Säure und nachheriges Kochen mit absolutem Alkohol in Triphenylmethan übergeht. Sie fanden ferner, daß dieser Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in ein Trinitroderivat übergeführt wird, welches zu Leukanilin reduzierbar ist:

$$HC\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases} + 3\,HNO_3 \longrightarrow HC\begin{cases}C_6H_4\cdot NO_2\\C_6H_4\cdot NO_2\\C_6H_4\cdot NO_2\end{cases} \xrightarrow{\text{Reduktion}} HC\begin{cases}C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\end{cases}$$

Leukanilin = Triamino-triphenylmethan

$$\xrightarrow[\text{diazotiert}]{\text{Sulfat}} HC\begin{cases}C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H\\C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H\\C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H\end{cases} \xrightarrow{\text{Alkohol}} HC\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}.$$

Über die Stellung der Aminogruppen in den drei Phenylresten entschied folgender Versuch:

Wird Benzaldehyd mit Anilin in Gegenwart von Chlorzink kondensiert, so entsteht Diaminotriphenylmethan:

$$HC\begin{cases}C_6H_5 \\ O\end{cases} + \begin{matrix}H\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \\ H\cdot C_6H_4\cdot NH_2\end{matrix} \longrightarrow HC\begin{cases}C_6H_5 \\ C_6H_4\cdot NH_2 \\ C_6H_4\cdot NH_2\end{cases} + H_2O\,.$$

In gleicher Weise kondensiert sich p-Aminobenzaldehyd mit Anilin zu Triaminotriphenylmethan (Leukanilin), in welchem über die Stellung einer Aminogruppe zum Methankohlenstoff die Synthese entscheidet:

$$\underset{(1)}{HC}\begin{cases}C_6H_4\cdot NH_2\,(4) \\ O\end{cases} + 2\,C_6H_5\cdot NH_2 \longrightarrow \underset{(1)}{HC}\begin{cases}C_6H_4\cdot NH_2\,(4) \\ C_6H_4\cdot NH_2 \\ C_6H_4\cdot NH_2\end{cases} + H_2O\,.$$

Daß auch die beiden Aminogruppen des Diaminotriphenylmethans die Parastellung zum Methankohlenstoff einnehmen, ergibt sich aus der Tatsache, daß dieses Diaminotriphenylmethan bei der Behandlung mit salpetriger Säure in eine Diazoverbindung übergeht, welche beim Kochen mit Wasser ein Dioxytriphenylmethan entstehen läßt. Dieses Dioxytriphenylmethan liefert beim Schmelzen mit Ätzkali neben Benzol p-Dioxybenzophenon:

$$HC\begin{cases}C_6H_5 \\ C_6H_4\cdot OH \\ C_6H_4\cdot OH\end{cases} + O \longrightarrow C_6H_6 + O{=}\underset{(1)}{C}\begin{cases}C_6H_4\cdot OH\,(4) \\ C_6H_4\cdot OH\,(4)\end{cases}.$$

Damit ist bewiesen, daß die beiden Hydroxylgruppen des Dioxytriphenylmethans und somit auch die beiden Aminogruppen des Diaminotriphenylmethans die Parastellung zum Methankohlenstoff einnehmen.

Da das Leukanilin durch Reduktion des Pararosanilins entsteht und andererseits durch Oxydation in letzteres übergeht, so entsprechen diesen Körpern folgende Konstitutionsformeln:

$$HC\begin{cases}C_6H_4\text{—}NH_2 \\ C_6H_4\text{—}NH_2 \\ C_6H_4\text{—}NH_2\end{cases} \qquad HO\cdot C\begin{cases}C_6H_4\text{—}NH_2 \\ C_6H_4\text{—}NH_2 \\ C_6H_4\text{—}NH_2\end{cases}$$

Leukanilin — Pararosanilin (Carbinolbase)

Das Pararosanilin (und die analogen Carbinolbasen) löst sich in verdünnter Säure zu einem Salz, z. B.:

$$HO\cdot C\begin{cases}C_6H_4\cdot NH_2 \\ C_6H_4\cdot NH_2\,, \\ C_6H_4\cdot NH_2 \\ \quad\;\; H\;\; Cl\end{cases}$$

welches sehr leicht unter Wasseraustritt in den Farbstoff:

$$C \begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 = NH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad Cl \end{cases}$$

Parafuchsin

übergeht. Wird dessen wäßrige Lösung vorsichtig in der Kälte mit Natronlauge versetzt, so entsteht zunächst die farbige wasserlösliche Ammoniumbase, welche unter Entfärbung zur farblosen, wasserunlöslichen Carbinolbase isomerisiert wird:

$$C \begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 = NH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OH \end{cases} \longrightarrow HO \cdot C \begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_5 \cdot NH_2 \end{cases},$$

Echte Farbbase des Parafuchsins — Carbinolbase

Die wichtigsten Darstellungsmethoden der Triaminotriphenylmethanfarbstoffe sind folgende:

1. Gemeinsame Oxydation von Paratoluidin mit den zur Rosanilinbildung fähigen primären aromatischen Basen.

Diese Methode dient zur Darstellung des Fuchsins. Letzteres wird erhalten durch Oxydation eines Gemisches von p-Toluidin, o-Toluidin und Anilin. Bei dieser Reaktion wird das p-Toluidin zu p-Aminobenzaldehyd oxydiert, welches sich mit o-Toluidin und Anilin zu Triaminodiphenyltolylmethan, mit o-Toluidin allein zu Triaminoditolylphenylmethan, mit Anilin allein zu Triaminotriphenylmethan kondensiert. Diese Basen werden dann weiter zu Carbinolverbindungen oxydiert und bilden mit Salzsäure die entsprechenden Fuchsine:

$$\underset{\text{p-Toluidin}}{(1)\, H_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2\,(4)} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{p-Aminobenzaldehyd}}{(1)\, HC \begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2\,(4) \\ O \end{cases}},$$

$$(1)\, HC \begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2\,(4) \\ O \end{cases} + \underset{\text{o-Toluidin}}{(1)\, H \cdot C_6H_3 \begin{cases} CH_3\,(3) \\ NH_2\,(4) \end{cases}} + \underset{\text{Anilin}}{(1)\, H \cdot C_6H_4 \cdot NH_2\,(4)} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Triaminodiphenyltolylmethan}}{(1)\, HC \begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2\,(4) \\ C_6H_3 \begin{cases} CH_3\,(3) \\ NH_2\,(4) \end{cases} \\ C_6H_4 \cdot NH_2\,(4) \end{cases}} \xrightarrow{\text{oxydiert}} \underset{\substack{\text{Triaminodiphenyltolylcarbinol} \\ \text{(Carbinolbase des Rosanilins)}}}{HO \cdot \underset{(1)}{C} \begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2\,(4) \\ C_6H_3 \begin{cases} CH_3\,(3) \\ NH_2\,(4) \end{cases} \\ C_6H_4 \cdot NH_2\,(4) \end{cases}}.$$

In analoger Weise reagieren p-Toluidin und o-Toluidin zu:

$$HO \cdot \underset{(1)}{C} \begin{cases} C_6H_4 - NH_2\,(4) \\ C_6H_3 \begin{cases} CH_3\,(3) \\ NH_2\,(4) \end{cases} \\ C_6H_3 \begin{cases} CH_3\,(3) \\ NH_2\,(4) \end{cases} \end{cases}$$

Triaminoditolylphenylcarbinol

oder p-Toluidin und Anilin zu:

$$HO\cdot \underset{(1)}{C} \begin{matrix} \diagup C_6H_4\cdot NH_2\ (4) \\ -C_6H_4\cdot NH_2\ (4) \\ \diagdown C_6H_4\cdot NH_2\ (4) \end{matrix} .$$

Triaminotriphenylcarbinol,
(Carbinolbase des Pararosanilins)

In dem nach dieser Methode technisch bereiteten Fuchsin treten die beiden letzteren Verbindungen zugunsten der ersteren zurück.

2. Kondensation von Formaldehyd mit solchen primären aromatischen Aminen, welche paraständig zur Aminogruppe Kernwasserstoff enthalten, und gemeinsame Oxydation der sich bildenden Diaminodiarylmethankörper mit einem dritten Molekül eines primären aromatischen Amins mit unbesetzter Parastellung.

Beispielsweise liefern Formaldehyd und Anilin zunächst Methylenanilin:

$$CH_2O + C_6H_5\cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot N{=}CH_2 + H_2O .$$

Erhitzt man dieses mit Anilin und salzsaurem Anilin, so verwandelt es sich in p-Aminobenzylanilin:

$$C_6H_5\cdot N{=}CH_2 + C_6H_5\cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2 ,$$

welches weiterhin in p-Diaminodiphenylmethan übergeht:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \longrightarrow H_2C{<}\begin{matrix} C_6H_4\cdot NH_2 \\ C_6H_4\cdot NH_2 \end{matrix} .$$

Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin in Gegenwart eines Oxydationsmittels (Nitrobenzol) entsteht Parafuchsin:

$$H_2C{<}\begin{matrix} C_6H_4\cdot NH_2 \\ C_6H_4\cdot NH_2 \end{matrix} + C_6H_5\cdot NH_2 + HCl + O_2 \longrightarrow$$

$$C \begin{matrix} \diagup C_6H_4\cdot NH_2 \\ -C_6H_4\cdot NH_2 \\ \diagdown\!\diagdown C_6H_4{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{NH_2}} \end{matrix} + 2\,H_2O .$$

Dieses als „Neufuchsinprozeß“ bekannte Verfahren führt bei Anwendung von o-Toluidin zum Neufuchsin:

$$(1)\,C \begin{matrix} \diagup C_6H_3{<}\begin{matrix} CH_3\ (3) \\ NH_2\ (4) \end{matrix} \\ -C_6H_3{<}\begin{matrix} CH_3\ (3) \\ NH_2\ (4) \end{matrix} \\ \diagdown\!\diagdown C_6H_3{<}\begin{matrix} CH_3\ (3) \\ \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{NH_2}}\ (4) \end{matrix} \end{matrix} \qquad HO\cdot \underset{(1)}{C} \begin{matrix} \diagup C_6H_3{<}\begin{matrix} CH_3\ (3) \\ NH_2\ (4) \end{matrix} \\ -C_6H_3{<}\begin{matrix} CH_3\ (3) \\ NH_2\ (4) \end{matrix} \\ \diagdown C_6H_3{<}\begin{matrix} CH_3\ (3) \\ NH_2\ (4) \end{matrix} \end{matrix} .$$

Diaminotrimethylfuchsonimoniumchlorid

Triaminotritolylcarbinol,
Carbinolbase des Neufuchsins

3. Alphylierte Rosaniline entstehen durch Einwirkung von Halogenalphylen auf die Carbinolbasen der Rosanilinfarbstoffe (A. W. Hofmann 1863):

$$HO\cdot C\begin{cases} C_6H_4\cdot NH_2 \\ C_6H_4\cdot NH_2 \\ C_6H_4\cdot NH_2 \end{cases} + 3\,CH_3Cl + 3\,NaOH \longrightarrow$$

$$HO\cdot C\begin{cases} C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3 \\ C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3 \\ C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3 \end{cases} + 3\,NaCl + 3\,H_2O\,.$$

Trimethylpararosanilin

Dadurch, daß die Alphylierung bis zum Hexaprodukt durchführbar ist, gelangt man über violette zu immer blaueren Farbstoffen. Die Anlagerung von Halogenalphyl an eine der vollständig alphylierten Aminogruppen hat die Bildung grüner Farbstoffe (Methylgrün, Jodgrün) zur Folge (s. S. 170):

$$HO\cdot C\begin{cases} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{cases} + CH_3Cl + HCl \longrightarrow C\begin{cases} C_6H_4\cdot N(CH_3)_3Cl \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl\,. \end{cases}$$

4. Methylierte Rosaniline lassen sich durch Erwärmen einer Mischung von Dimethylanilin mit Kupferoxydsalz, Essigsäure und Sand (zur Vergrößerung der Oberfläche) darstellen (Lauth 1861). Diese Bildungsweise beruht darauf, daß zunächst ein Teil des Dimethylanilins in Monomethylanilin und Formaldehyd übergeführt wird:

$$C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 + O \longrightarrow C_6H_5\cdot NH\cdot CH_3 + H_2CO\,,$$

welcher sich mit Dimethylanilin und Monomethylanilin zu Triphenylmethanderivaten kondensiert, die dann weiter zu Abkömmlingen des Triphenylcarbinols oxydiert werden:

$$H\cdot CHO + 2\,C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 + C_6H_5\cdot NH\cdot CH_3 + 2\,O \longrightarrow$$

$$HO\cdot C\begin{cases} C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3 \end{cases} + 2\,H_2O\,,$$

Carbinolbase des Pentamethylpararosanilins

$$H\cdot CHO + 3\,C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 \longrightarrow HO\cdot C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_3 + 2\,H_2O\,.$$

Carbinolbase des Hexamethylpararosanilins

5. Alphylierte Rosaniline bilden sich ferner bei der Einwirkung von Phosgen auf tertiäre aromatische Basen, (Phosgenverfahren von Kern und Caro, 1883).

Bei dieser Reaktion entsteht im ersten Stadium Tetraalphyldiaminobenzophenon, welches nach Überführung in sein Chlorid (durch $COCl_2$ oder $POCl_3$) mit einem dritten Molekül der aromatischen Base zu Hexaalphylpararosanilin zusammentritt:

$$COCl_2 + 2\,C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 \longrightarrow OC[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2 + 2\,HCl,$$

$$OC[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2 + COCl_2 \longrightarrow Cl_2C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2 + CO_2,$$

$$Cl_2C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2 + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$C\begin{cases}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ C_6H_4{=}N(CH_3)_2\\ \qquad\quad |\\ \qquad\quad Cl\end{cases} + HCl.$$

Hexamethylpararosanilinchlorhydrat,
Hexamethyldiaminofuchsonimoniumchlorid

6. Kondensation von tetraalphylierten Diaminobenzhydrolen mit Aminen, Phenolen, Carbonsäuren, Naphtalin, Naphtalinsulfonsäuren, Nitrobenzol und einigen Oxazinfarbstoffen. Tetramethydiaminobenzhydrol vereinigt sich mit Dimethylanilin in verdünnter schwefelsaurer Lösung zu Hexamethylparaleukanilin, der Leukobase des Kristallvioletts:

$$\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix} + C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$HC[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_3 + H_2O;$$

durch Oxydation wird diese in den Farbstoff übergeführt.

7. Phenylierte Triaminotriphenylmethanfarbstoffe entstehen durch Kochen eines Gemisches von Rosanilinen und reinem Anilin unter Zusatz von etwas Benzoesäure (Girard und de Laire, 1861):

$$HO\cdot C[C_6H_4\cdot NH_2]_3 + 3\,C_6H_5\cdot NH_2 \longrightarrow HO\cdot C[C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5]_3 + 3\,NH_3.$$

Carbinolbase des Triphenylpararosanilins

Ein analoger Farbstoff bildet sich beim Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure (Girard und de Laire, 1866):

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} \longrightarrow CO_2 + CO + H_2O,$$

$$CO_2 + 3\,C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_5 \longrightarrow HO\cdot C[C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5]_3 + H_2O.$$

Durch Sulfonieren werden diese als Rosanilinblau, Anilinblau, Spritblau, Lyonerblau bekannten Farbstoffe (Mono-, Di- und Triphenylrosanilinchlorhydrate) in Sulfonsäuren übergeführt, deren Na-Salze unter den Namen Alkaliblau (Natriumsalz der Monosulfonsäure des Rosanilinblaus), Wasserblau oder Baumwollblau (Natriumsalze der Di- und Trisulfonsäure des Rosanilinblaus) für die Färberei der animalischen und vegetabilischen Faser Anwendung finden.

Übungsbeispiele.

1. Parafuchsin:

$$C\begin{cases} -C_6H_4-NH_2 \\ -C_6H_4-NH_2\,. \\ =C_6H_4=NH_2Cl \end{cases}$$

Ausgangsmaterial: 200 g Anilin,
50 g Formaldehyd (40 $^0/_0$ ig),
80 g salzsaures Anilin,
10 g Nitrobenzol,
5 g Eisenchlorid.

Vorgang: S. oben 2. Darstellungsmethode.

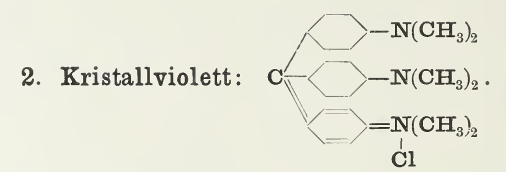
Darstellung. 1. Diaminodiphenylmethan. In einer Reibschale werden 50 g Anilin und 50 g 40 $^0/_0$ ige Formaldehydlösung gemischt. Die Mischung trübt sich alsbald und scheidet Öltropfen ab (Methylenanilin). Die ölige Masse erstarrt nach einiger Zeit (trimolekulares Methylenanilin). Nach Abgießen des Wassers wird die feste Masse mit halbverdünnter Essigsäure (1 Teil Eisessig, 1 Teil Wasser) verrieben, die weiße pulvrige Masse abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. In einem WITTschen Kolben von 250 ccm Inhalt wird die Mischung von 100 g Anilin, 70 g salzsaurem Anilin und 50 g Methylenanilin unter Rühren auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wird allmählich dickflüssig. Nach zwölfstündigem Erhitzen wird sie in einen 1 l-Rundkolben gegossen, Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt und das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Das zurückbleibende Öl wird beim Erkalten zum größten Teil fest. Es wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Natriumcarbonatlösung fraktioniert gefällt: stellt sich statt der schmierig braunen eine farblose Fällung ein, so wird filtriert und das Filtrat mit Sodalösung übersättigt. Die ölige Fällung wird nach einigem Stehen, zuweilen auch beim Schütteln oder beim Rühren mit dem Glasstab, fest. Das feste Produkt wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält glänzende Blättchen vom Fp. 80^0.

2. Parafuchsin. In einem 250 ccm fassenden Kölbchen mit aufgesetztem Luftkühler wird die Mischung von 50 g Anilin, 20 g Diaminodiphenylmethan, 10 g salzsaurem Anilin, 10 g Nitrobenzol und 5 g gepulvertem Eisenchlorid in einem Ölbade bis zur Lösung zunächst auf 100^0, dann unter zeitweisem Schütteln während 2 Stunden auf etwa 170^0 (Innentemperatur) erhitzt. Die dickflüssige dunkel-

rote Masse wird in einen mit $^1/_2$ l Wasser beschickten 2 l-Rundkolben gegossen und das überschüssige Anilin und Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben. Der Inhalt des Kolbens wird mit Salzsäure schwach angesäuert, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und filtriert. Aus dem roten Filtrat scheiden sich beim Erkalten grüne Kriställchen von Parafuchsin ab, welche abgesaugt werden. Durch partielles Einengen des Filtrats erhält man eine zweite etwas dunkler gefärbte Kristallisation. Durch Auskochen des Rückstandes im Kolben mit ganz verdünnter Salzsäure und teilweises Einengen des Filtrats läßt sich noch eine weitere Menge weniger reinen Parafuchsins gewinnen.

Eigenschaften. Grünglänzendes Kristallpulver, in Wasser (leichter in Alkohol) mit roter Farbe löslich. Die Lösung wird durch Salzsäurezusatz gelb. Natronlauge entfärbt die Lösung unter Abscheidung eines rötlichen Niederschlages der Carbinolbase. Die mit Salzsäure versetzte orangegelbe Lösung wird durch Zinkstaub in der Wärme entfärbt (Leukanilin). Das Filtrat färbt sich auf Zugabe einiger Tropfen Eisenchloridlösung wieder orangegelb und nach dem Übersättigen mit Natriumacetat bläulichrot (Parafuchsin).

Literatur: Hofmann, Jahresber. **1858**, 353; **1862**, 347; J. f. pr. Ch. 87, 226; E. u. O. Fischer, Ann. **194**, 274; Friedländer **3**, 110ff.; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 423.



1. Aus Michlers Keton und Dimethylanilin.

Ausgangsmaterial: 25 g Dimethylanilin,
10 g Michlers Keton.

Hilfsstoff: 10 g Phosphoroxychlorid.

Vorgang: S. oben 5. Darstellungsmethode.

Darstellung. Eine Mischung von 25 g Dimethylanilin, 7 g Michlerschem Keton und 10 g Phosphoroxychlorid wird in einem trocknen, mit Luftkühler versehenen 100 ccm-Kölbchen 5 Stunden lang auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die blaue Schmelze wird in einen mit etwas Wasser beschickten $^1/_2$ l-Rundkolben gegossen, mit Natronlauge ätzalkalisch gemacht und so lange mit Wasserdampf behandelt, bis mit diesem keine Öltropfen von unverändertem Dimethylanilin mehr übergehen. Nach dem Erkalten filtriert man die erstarrte Farbbase von der alkalischen Flüssigkeit ab, wäscht mit Wasser nach und kocht sie mit der Mischung von

1 l Wasser und 5 g konzentrierter Salzsäure aus. Die blaue heiße Lösung filtriert man von der ungelöst gebliebenen Farbbase ab und kocht letztere mit neuen Mengen verdünnter Salzsäure so oft aus, bis sie fast vollständig in Lösung gegangen ist. Die vereinigten Filtrate versetzt man nach dem Erkalten unter Umrühren so lange mit fein pulverisiertem Kochsalz, bis der Farbstoff ausgefällt ist. Man filtriert ihn dann an der Saugpumpe ab, trocknet ihn auf Ton und kristallisiert ihn aus wenig Wasser um. Beim Erkalten scheidet sich das Kristallviolett in derben, grün schillernden Kristallen ab, welche abfiltriert und auf Ton getrocknet werden.

2. Aus Michlers Hydrol und Dimethylanilin.

Ausgangsmaterial: 27 g Michlers Hydrol,
12 g Dimethylanilin.
Hilfsstoffe: 10 g Glaubersalz,
Bleisuperoxydpaste.

Vorgang: S. oben 6. Darstellungsmethode.

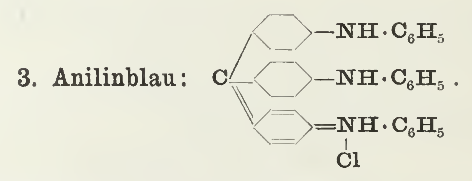
Darstellung. 1. Leukobase. In einem 1 l-Rundkolben werden 27 g Michlers Hydrol ($^1/_{10}$ Mol.) in der Mischung von 10 g konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Wasser gelöst. Die anfangs grüne Lösung wird allmählich blau (chinoides Sulfat des Hydrols). Dazu gibt man die Lösung von 12 g Dimethylanilin ($^1/_{10}$ Mol.) in der Mischung von 10 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 g Wasser, läßt 12 Stunden stehen und erhitzt dann 3 Stunden auf dem Wasserbade. Die Lösung ist dann flaschengrün. Sie wird mit konzentrierter Natronlauge übersättigt und das frei gemachte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Die im Rückstand bleibende feste Leukobase wird im Mörser zerrieben, mit Alkohol ausgekocht, nach dem Erkalten abfiltriert, mit kaltem Alkohol nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Sie bildet ein graues Pulver und kristallisiert in silberglänzenden Blättchen; Fp. 137°.

2. Kristallviolett. 10 g Leukobase werden mit 14,2 g verdünnter Salzsäure von 12,4° Bé (D 1,095) und 800 ccm Wasser in einem 2 l-Filterstutzen gelöst, mit 10 g verdünnter Essigsäure (D 1,05) versetzt und durch eingeworfenes Eis bis auf + 3° gekühlt. In diese Lösung wird so viel frisch dargestellte Bleisuperoxydpaste (s. S. 103), als 7,5 g PbO_2 entspricht, mit Wasser aufgeschlämmt, eingerührt. Die Lösung färbt sich intensiv blau. Nach 5 Minuten wird eine Auflösung von 10 g Glaubersalz in 50 ccm Wasser zugegeben und nach kurzem Stehen das entstandene Bleisulfat abfiltriert. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff durch Einrühren von

gepulvertem Kochsalz als Harz abgeschieden. Er wird nach dem Aufnehmen in wenig heißem Wasser beim Erkalten als glänzendes Kristallpulver gewonnen.

Eigenschaften. Messingglänzendes Kristallpulver, in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich. Die Lösung wird auf Zugabe von Salzsäure erst blau, dann grün und schließlich gelb. Natronlauge bringt einen braunroten oder violetten Niederschlag hervor.

Literatur: Fischer u. Germann, Ber. **16**, 706; Fischer u. Koerner, Ber. **16**, 2904; A. W. Hofmann, Ber. **18**, 767; Friedländer **1**, 75, 78, 79, 80, 86; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 428.

3. Anilinblau: 

Ausgangsmaterial: 25 g Parafuchsin,
90 g Anilin.
Hilfsstoff: 1 g Benzoesäure.

Vorgang: S. oben 7. Darstellungsmethode.

Darstellung. Zur Gewinnung von Pararosanilinbase werden 25 g pulverisiertes Parafuchsin im 5 l-Kolben in 3 l mit Salzsäure angesäuertem Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Die heiße Lösung wird mit konzentrierter Natronlauge übersättigt und scheidet anfangs amorphe, nach einiger Zeit kristallinisch werdende fast farblose Pararosanilinbase ab. Dieselbe wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

In einem Kölbchen mit aufgesetztem Luftkühler von 250 ccm Inhalt wird die Lösung von 10 g Pararosanilinbase und 1 g Benzoesäure in 90 g Anilin auf dem Sandbade ca. 6 Stunden lang auf 180° erhitzt. Der Phenylierungsprozeß macht sich durch die lebhafte Entwicklung von Ammoniak bemerklich. Alle halbe Stunden nimmt man, durch Eintauchen eines Glasröhrchens in die Schmelze, eine kleine Probe heraus, löst dieselbe im Reagensglase in Alkohol und setzt einige Tropfen Essigsäure hinzu. Darauf bildet man sich durch Auftupfen dieser Lösung auf Filtrierpapier ein Urteil darüber, ob die Farbe rein blau ist, oder noch einen violetten Ton zeigt, und ob noch ein roter Auslauf bemerkbar ist. Fehlt letzterer und ist die Farbe rein blau, so wird das Erhitzen unterbrochen. Man läßt die Schmelze auf etwa 50° erkalten und versetzt sie mit 70 ccm konzentrierter Salzsäure. Das ausgeschiedene Produkt wird

von der noch warmen Lösung abfiltriert, mit heißem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. So erhält man den Farbstoff in der Form eines grünlichen oder rötlich braunen kristallinischen Pulvers.

Eigenschaften. In Wasser unlöslich, in Alkohol in der Wärme leicht löslich mit blauer Farbe. Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung bringt keine Veränderung hervor; Zusatz von Natronlauge macht die Lösung braunrot. In konzentrierter Schwefelsäure mit braungelber Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser blauer Niederschlag.

Literatur: Girard und de Laire, Jahresbericht **1862**, 696; A. W. Hofmann, Ann. **132**, 160; Baeyer und Villiger, Ber. **37**, 2870; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 432.

B. Fuchsonfarbstoffe.

Diese Farbstoffe lassen sich als die sauren Analogen der Rosaniline bezeichnen.

Ihre beiden Hauptvertreter, das Aurin (Pararosolsäure) und die Rosolsäure, erscheinen als Rosaniline, in welchen die Aminogruppen durch Hydroxyle, die Iminogruppen durch Sauerstoff ersetzt sind:

Aurin,
Dioxyfuchson

Rosolsäure,
Dioxymethylfuchson

Experimentell ist diese Beziehung dadurch nachgewiesen worden, daß es einerseits gelang, Pararosanilin bzw. Rosanilin durch Zersetzung ihrer Diazoverbindungen mit Wasser in Aurin bzw. Rosolsäure überzuführen (Caro und Wanklyn 1866), andererseits Aurin durch Erhitzen mit Ammoniak in Pararosanilin zu verwandeln (Dale und Schorlemmer 1877).

Vorstehende Konstitutionsformeln werden noch durch folgende Tatsachen gestützt:

Aurin und Rosolsäure zersetzen sich beim Erhitzen mit Wasser unter Druck in Phenol und p-Dioxybenzophenon bzw. p-Dioxyphenyltolylketon.

Aurin entsteht beim Erhitzen von p-Dioxybenzophenonchlorid mit Phenol (Caro und Graebe 1878).

Rosolsäure bildet sich bei der Oxydation eines Gemenges von Phenol und Kresol (CARO 1866, ZULKOWSKY 1878). Diese Rosolsäurebildung ist derjenigen des Rosanilins aus Anilin, o- und p-Toluidin ganz analog.

Wie die rotfarbigen Salze der Rosaniline als Anhydride einsäuriger Salze basischer Triphenyl- bzw. Diphenyltolylcarbinolderivate aufgefaßt werden können, so liegen im Aurin und in der Rosolsäure Verbindungen vor, welche als Anhydride nicht existenzfähiger Tri-p-oxytriphenyl- und Tri-p-oxydiphenyltolylcarbinole aufzufassen sind.

Aurin und Rosolsäure sind gelbe Körper, ihre Salze sind rot. Unter dem Einfluß nascierenden Wasserstoffes verwandeln sie sich in Leukoverbindungen, welche wiederum die sauren Analogen der Leukaniline repräsentieren und als Hydroxylderivate des Triphenylmethans und seiner Homologen betrachtet werden müssen.

Unter den Namen Corallin, Aurin, Rosolsäure, Paeonin finden sich im Handel Produkte, welche entweder Präparate aus rohem Corallin oder dieses selbst sind.

Das rohe Corallin entsteht durch Erhitzen von Phenol mit entwässerter Oxalsäure und konzentrierter Schwefelsäure bei 120—130°, welches so lange fortgesetzt wird, bis die den Bildungsprozeß begleitende Gasentwicklung deutlich nachläßt. Das dunkle Reaktionsprodukt wird noch warm in eine reichliche Menge Wasser gegossen, wodurch sich der Farbstoff als harzige, glänzende Masse abscheidet. Zur Entfernung anhaftenden Phenols wird er mit Dampf ausgekocht und nach dem Erkalten in Stücke gebrochen. Diese besitzen einen muschligen Bruch, zeigen eine rötlichgelbe Farbe und canthariden-artigen Glanz. Sie sind in Wasser unlöslich und werden in kochendem Wasser weich, in Alkohol lösen sie sich mit gelber Farbe, in Alkalien mit roter Farbe.

Das Corallin enthält neben einer Reihe verschiedener Körper das Aurin, welches durch Kondensation des, beim Zerfall der Oxalsäure neben Ameisensäure sich bildenden Kohlendioxyds mit Phenol entsteht:

$$CO_2 + 3\,C_6H_5\cdot OH \longrightarrow C\begin{cases} C_6H_4\cdot OH \\ C_6H_4\cdot OH \\ C_6H_4{=}O \end{cases} + 2\,H_2O\,.$$

Durch Erhitzen von Corallin mit Ammoniak unter Druck wird das Paeonin gewonnen. Dieser Farbstoff kommt beim teilweisen Ersatz der Hydroxylgruppen durch Aminogruppen zustande und enthält namentlich die beim Übergang von Pararosanilin in Aurin auftretenden Zwischenstufen.

Die geringe Lichtbeständigkeit und der Umstand, daß sie sich auf der Faser nicht waschecht befestigen lassen, gewähren den

Rosolsäurefarbstoffen in der Textilindustrie eine nur sehr beschränkte Verwendung, und zwar in der Druckerei gewisser minderwertiger baumwollener Gewebe.

Die Auffindung des Neufuchsinprozesses hat Veranlassung gegeben, den Formaldehyd, durch Kondensation mit Phenolen und Oxycarbonsäuren, für die Darstellung von technisch brauchbaren Oxyaurinen und Aurincarbonsäuren zu verwerten. Nach dem Schema der Aurinbildung aus Formaldehyd und Phenol (SANDMEYER 1889, N. CARO 1892):

$$H_2CO + \begin{matrix} H\cdot C_6H_4\cdot OH \\ H\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix} \longrightarrow H_2C\begin{matrix} \diagup C_6H_4\cdot OH \\ \diagdown C_6H_4\cdot OH \end{matrix},$$

Dioxydiphenylmethan

$$H_2C\begin{matrix} \diagup C_6H_4\cdot OH \\ \diagdown C_6H_4\cdot OH \end{matrix} + H\cdot C_6H_4\cdot OH + O_2 \longrightarrow C\begin{matrix} \diagup C_6H_4\cdot OH \\ -C_6H_4\cdot OH \\ \diagdown\!\diagdown C_6H_4{=}O \end{matrix} + 2\,H_2O,$$

Aurin

wird eine Aurintricarbonsäure durch gemeinsame Oxydation von Salicylsäure mit Methylendisalicylsäure (aus Formaldehyd und Salicylsäure) gewonnen:

$$H_2C\begin{matrix} \diagup C_6H_3\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \end{matrix} \\ \diagdown C_6H_3\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \end{matrix} \end{matrix} + H\cdot C_6H_3\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \end{matrix} + O_2 \longrightarrow$$

$$C\begin{matrix} \diagup C_6H_3\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \end{matrix} \\ -C_6H_3\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \end{matrix} \\ \diagdown\!\diagdown C_6H_3\begin{matrix} \diagup\!\diagup O \\ \diagdown COOH \end{matrix} \end{matrix} + 2\,H_2O,$$

Aurintricarbonsäure

welche als Chromviolett ihres rötlichvioletten Chromlackes halber in der Kattundruckerei eine beschränkte Anwendung findet.

V. Xanthenfarbstoffe.

Wie die Diphenylmethanfarbstoffe vom Diphenylmethan, so lassen sich die Xanthenfarbstoffe (Pyronine, Succineïne, Rosamine, Rhodamine, Phtaleïne) vom Xanthen,

CH_2

O ,

ableiten, welches als das Anhydrid des 2,2′-Dioxydiphenylmethans aufzufassen ist.

Wird das Xanthen mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydiert, so geht es über in Xanthon,

CO

O ,

welches bei der Reduktion das Xanthydrol,

H OH

C

O ,

liefert. Dieses vereinigt sich mit Salzsäure zu dem (als Eisenchloriddoppelsalz gelben, kristallinischen) Xanthoniumchlorid,

CH

O

Cl .

Denkt man sich in das Xanthoniumchlorid, parastándig zu der die Kerne verbindenden Methingruppe, eine Amino- bzw. eine Hydroxylgruppe eingeführt, so gelangt man zu einem Aminoxanthoniumchlorid bzw. Oxyxanthoniumchlorid:

CH		CH
H_2N O Cl	und	HO O Cl ,

welche durch Chlorwasserstoffaustritt in Anhydro-Aminoxanthonium (Formofluorim) bzw. Anhydro-Oxyxanthonium (Formofluoron):

CH ... HN——O   CH ... O——O

Anhydroaminoxanthonium, Formofluorim bzw. Anhydrooxyxanthonium, Formofluoron

übergehen.

Formofluorim und Formofluoron sind die Grundkörper der beiden Klassen, in welche sämtliche Xanthenfarbstoffe sich einreihen lassen, wenn man einerseits die vierte Affinität des die Kerne verbindenden Kohlenstoffatoms durch aliphatische und aromatische Reste absättigt, und andererseits den zum bindenden Kohlenstoff paraständigen Wasserstoff in dem noch nicht substituierten Kohlenstoffsechsring durch auxochrome Gruppen ersetzt. Hiernach ist die allgemeine Formel der Fluorime und ihrer salzsauren Salze:

R—C ... HN——O A   bzw.   R—C ... H_2N O(—Cl) A,

diejenige der Fluorone:

R—C ... O——O A,

worin R ein aliphatisches oder aromatisches Radikal und A eine auxochrome (ev. substituierte) Amino- oder Hydroxylgruppe bedeutet.

Die Xanthenfarbstoffe haben somit eine o-chinoide Struktur. Die meisten derselben sind durch die starke Fluorescenz ihrer Lösungen ausgezeichnet. Letztere ist auf den zwischen Benzolkerne gelagerten Pyronring

C ... O

zurückzuführen.

A. Fluorimfarbstoffe.

Diese zerfallen in die Pyronine, Succineïne, Rosamine und Rhodamine.

1. Pyronine.

Diese roten, gelb fluorescierenden, ihrer schönen bläulichroten Töne wegen zum Färben aller Spinnfasern dienenden basischen Farbstoffe entstehen (nach Bender, 1889) durch Oxydation von Tetraalkyldiaminoxanthen.

Wird z. B. Formaldehyd mit Dimethyl-m-aminophenol im Verhältnis von 1 zu 2 Molekülen in alkoholischer Lösung vereinigt, so scheidet sich Tetramethyldiaminodioxydiphenylmethan aus:

$$H_2C{:}O + \begin{matrix} H\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)_2}_{OH} \\ H\cdot C_6H_3<^{OH}_{N(CH_3)_2} \end{matrix} \longrightarrow H_2C<\begin{matrix} C_6H_3<^{N(CH_3)_2}_{OH} \\ C_6H_3<^{OH}_{N(CH_3)_2} \end{matrix} + H_2O\,.$$

Dieses wandelt sich beim Erwärmen seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade in Tetramethyldiaminoxanthen um:

$$H_2C<\begin{matrix} C_6H_3<^{N(CH_3)_2}_{OH} \\ C_6H_3<^{OH}_{N(CH_3)_2} \end{matrix} \longrightarrow H_2C<\begin{matrix} C_6H_3<^{N(CH_3)_2} \\ \quad >O \\ C_6H_3<_{N(CH_3)_2} \end{matrix} + H_2O\,,$$

welches sich in verdünnter salzsaurer Lösung durch Oxydation mittels salpetriger Säure in Tetramethyldiaminoxanthoniumchlorid oder Pyronin verwandelt:

$$(H_3C)_2N-C_6H_3<^{CH_2}_{O}>C_6H_3-N(CH_3)_2 + HCl + O \longrightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3<^{CH}_{O(Cl)}>C_6H_3-N(CH_3)_2 + H_2O\,.$$

Übungsbeispiel.

Pyronin: $(H_3C)_2N-C_6H_3<^{CH}_{O(Cl)}>C_6H_3-N(CH_3)_2$.

Ausgangsmaterial: 56 g Dimethyl-m-aminophenol,
16 ccm Formaldehyd von 40 %.

Vorgang s. oben.

Darstellung. In 120 ccm Weingeist werden 56 g Dimethyl-m-aminophenol gelöst. Diese Lösung wird in einer Kältemischung

auf annähernd 0° gekühlt und mit 16 ccm 40%igem Formaldehyd versetzt. Allmählich scheidet sich das Kondensationsprodukt (Tetramethyldiaminodioxydiphenylmethan) in kristallisierter Form ab, dem späterhin ein rotes Harz folgt. Der abgeschiedene Kristallkuchen wird mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Benzol werden rosagefärbte, glänzende Blättchen vom Fp. 178° erhalten.

30 g dieses Kondensationsproduktes werden allmählich unter Rühren in 150 g konzentrierter Schwefelsäure zur Lösung gebracht. Die braune Lösung wird zur völligen Durchführung der Wasserabspaltung noch etwa 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ihre Farbe allmählich einen gelblichroten Stich annimmt. Die Einwirkung ist beendet, wenn sich in einer Probe, nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge und Entfernung der entstandenen Fällung durch Ausäthern, auf vorsichtiges Neutralisieren mit einer Säure nur noch Spuren des unveränderten Ausgangskörpers nachweisen lassen.

Die schwefelsaure Lösung rührt man in 1 kg gehacktes Eis, stumpft durch Hinzufügen von konzentrierter Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion ab, versetzt mit 80 g konzentrierter Salzsäure und fügt unter fortgesetztem Rühren aus einem Tropftrichter die Lösung von 16 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser tropfenweise hinzu. Die entstandene rote, gelb fluorescierende Farbstofflösung wird mit pulverisiertem Kochsalz versetzt bis zur völligen Ausscheidung des Farbstoffes. Derselbe wird auf einem gehärteten Faltenfilter abfiltriert und in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird filtriert und der Farbstoff neuerdings durch Einrühren einer gesättigten Kochsalzlösung zur Abscheidung gebracht. Er wird nach dem Filtrieren auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Grünglänzendes, kristallinisches Pulver; in Wasser und Alkohol mit roter Farbe und gelber Fluorescenz löslich; die Lösung wird durch Salzsäure hellorange; Natronlauge erzeugt eine blaßrote Fällung. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe, die bei Wasserzusatz rot wird.

Literatur: Biehringer, J. pr. Ch. **54**, 217; Friedländer, **3**, 94; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 468.

2. Succineïne.

Diese Farbstoffe entstehen beim Verschmelzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Dialphyl-m-aminophenolen.

So bildet sich z. B. ein als Rhodamin S im Handel befindlicher, zum Färben von Halbseide, Papier und ungebeizter Baum-

wolle dienender roter Farbstoff aus Bernsteinsäureanhydrid und Dimethyl-m-aminophenol nach dem Schema:

O=C—, CH_2, CH_2, C—O, O; H H; $(H_3C)_2N$ OH HO $N(CH_3)_2$ ⟶ O=C—, CH_2, CH_2, C—O; $(H_3C)_2N$ O $N(CH_3)_2$ $+ 2\,H_2O$

$+ HCl$ ⟶ $CH_2\cdot COOH$, CH_2, C; $(H_3C)_2N$ O $N(CH_3)_2$; Cl .

Rhodamin S

3. Rosamine.

Heumann und Rey erhielten 1889 eine Reihe roter, gelb fluorescierender Farbstoffe von den Eigenschaften der Pyronine durch Kondensation von Benzotrichlorid mit alphylierten m-Aminophenolen. Diese Farbstoffe entstehen nach einem der Doebnerschen Malachitgrünbildung (s. S. 171) analogen Prozeß im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot CCl_3 + 2\,C_6H_4{<}^{NR_2}_{OH} \longrightarrow C_6H_5\cdot C{\ll}^{C_6H_3{<}NR_2}_{C_6H_3{<}NR_2}{>}O\cdot Cl + 2\,HCl + H_2O\,.$$

Dieselben Farbstoffe bilden sich, dem Fischerschen Malachitgrünprozeß (s. S. 171) entsprechend, durch Einwirkung aromatischer Aldehyde auf m-Aminophenole und weitere Behandlung der zunächst gebildeten Leukobasen im Sinne der Pyroninbereitung:

$$1.\quad C_6H_5\cdot CHO + 2\,C_6H_4{<}^{NR_2}_{OH} \longrightarrow C_6H_5\cdot CH{<}^{C_6H_3{<}^{NR_2}_{OH}}_{C_6H_3{<}^{OH}_{NR_2}} + H_2O$$

$$\longrightarrow C_6H_5\cdot CH{<}^{C_6H_3{<}NR_2}_{C_6H_3{<}NR_2}{>}O + 2\,H_2O\,.$$

2. C_6H_5, CH; R_2N O NR_2 $+ HCl + O$ ⟶ C_6H_5, C; R_2N O NR_2; Cl $+ H_2O$.

4. Rhodamine.

Die Rhodamine, 1887 von CERESOLE entdeckt, sind die basischen Analogen der Fluoresceïne (s. S. 198ff.) und verhalten sich zu diesen, wie die Farbstoffe der Rosanilinreihe zu den Rosolsäurefarbstoffen.

Gleich den Rosanilinfarbstoffen sind die Rhodamine, besonders die am Stickstoff alkylierten, basische Farbstoffe von ausgeprägterem Färbevermögen als die entsprechenden hydroxylierten Analogen; auch sind ihre Färbungen echter als die Färbungen jener. Ihre Lösungen zeigen meist eine starke Fluorescenz, welche zum Teil auch auf den gefärbten Fasern sichtbar ist.

Zu ihrer Darstellung dienen zwei Methoden.

Nach der einen Methode werden Phtalsäureanhydrid oder die Anhydride substituierter Phtalsäuren mit m-Aminophenolen kondensiert.

Z. B. entsteht Tetraäthylrhodamin nach dem Schema:

$C_6H_4—CO$, $C——O$, O, H, H, $(H_5C_2)_2N$, O, H HO, $N(C_2H_5)_2$ $\longrightarrow$ $2H_2O$ + $C_6H_4—CO$, $C——O$, $(H_5C_2)_2N$, O, $N(C_2H_5)_2$

$+ HCl$ $\longrightarrow$ $C_6H_4—COOH$, C, $(H_5C_2)_2N$, O, Cl, $N(C_2H_5)_2$

Von dieser Methode ist eine zweite, von HOMOLKA und BÖDEKER 1888 gefundene, prinzipiell verschieden, welche das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluoresceïn erhaltene Fluoresceïnchlorid zum Ausgangspunkt nimmt.

Beim Erhitzen mit den Salzen sekundärer Amine setzt sich dasselbe beispielsweise im Sinne folgender Gleichung um:

$C_6H_4\cdot CO$, $C——O$, Cl, O, Cl $+ 2HN(C_2H_5)_2$ $\longrightarrow$

$C_6H_4\cdot COOH$, C, $(H_5C_2)_2N$, O, Cl, $N(C_2H_5)_2$ $+ HCl$.

Da außer den sekundären Aminen der aliphatischen Reihe auch primäre und sekundäre aromatische Amine in ganz analoger Weise mit Fluoresceïnchlorid reagieren, so ist durch diese Methode die Herstellung einer weit größeren Zahl von Rhodaminen möglich, welche, wie z. B. das Echtsäureviolett A2R,

$$H_3C\cdot H_4C_6\cdot N\text{—}O\ \ N\cdot C_6H_3<^{CH_3}_{SO_3Na}\quad (\text{am zentralen C: } C_6H_4\cdot COOH),$$

infolge der nachträglichen Einführung einer Sulfogruppe lichtbeständige und echte Seide- und Wollfarbstoffe sind.

Durch Behandlung mit esterifizierenden Agenzien werden die Rhodamine in höher alphylierte Verbindungen übergeführt, welche den Namen Anisoline erhalten haben. (MONNET und BERNTHSEN 1889.) Sie unterscheiden sich von den Rhodaminen durch einen blaueren Ton, erhöhtere Affinität zur Faser und stärkere Basizität. Das Rhodamin 6 G des Handels z. B. bildet sich durch Erwärmen des symmetrischen Diäthylrhodamins in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Mineralsäure nach der Gleichung:

$$H_5C_2\cdot HN\text{–}[\text{C}(C_6H_4\cdot COOH)\text{, O–Cl}]\text{–}NH\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot OH + HCl \longrightarrow$$

$$H_5C_2\cdot HN\text{–}[\text{C}(C_6H_4\cdot COOC_2H_5)\text{, O–Cl}]\text{–}NH\cdot C_2H_5 + H_2O + HCl.$$

Rhodamin 6 G

Übungsbeispiel.

Rhodamin B: $(H_5C_2)_2N\text{–}[\text{C}(C_6H_4\cdot COOH)\text{, O–Cl}]\text{–}N(C_2H_5)_2$

Ausgangsmaterial: 8,5 g Diäthyl-m-aminophenol,
15 g Phtalsäureanhydrid.

Vorgang: s. oben S. 193.

Darstellung. 8,5 g Diäthyl-m-aminophenol werden mit 15 g Phtalsäureanhydrid gemischt und in einer Liebigs Fleischextraktbüchse im Ölbade so lange auf ca. 175° erhitzt, bis die Schmelze fest geworden ist. Die oberflächlich grüne, im wesentlichen das Phtalat des Rhodamins enthaltende Schmelze wird nach dem Erkalten pulverisiert, und das braunrote Pulver mit einer 20 %igen Sodalösung bei 50° zweimal hintereinander digeriert. Dabei geht die Phtalsäure mit einem geringen Teil der Rhodaminbase in Lösung, die Hauptmenge der letzteren befindet sich im Rückstande, der, eine körnige rotbraune Masse bildend, feinstens zerrieben und im Scheidetrichter mit angewärmtem Benzol kräftig durchgeschüttelt wird. Man läßt die untere wäßrige, den unlöslichen pulvrigen Rückstand enthaltende Schicht ablaufen und filtriert die benzolische Lösung. Letztere wird mit angewärmter verdünnter 20 %iger Salzsäure durchgeschüttelt, welche die Rhodaminbase als Chlorhydrat aufnimmt und damit eine rote Lösung bildet. Die Menge der Salzsäure ist so zu bemessen, daß die wäßrige Rhodaminlösung Kongopapier eben bläut. Nach Abgießen der Benzolschicht wird die wäßrige Lösung zum Sieden erhitzt und zur Kristallisation gebracht. Das Rhodaminchlorhydrat scheidet sich entweder beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit oder nach teilweiser Eindunstung derselben in grünschillernden Kristallen aus.

Eigenschaften. Grünes Kristallpulver; in Wasser leicht, in Alkohol sehr leicht mit bläulichroter Farbe löslich. Verdünnte Lösungen fluorescieren stark. Die Fluorescenz der alkoholischen Lösung verschwindet beim Erhitzen und kehrt beim Erkalten wieder. Wenig Salzsäure bewirkt in der wäßrigen Lösung allmähliche Ausscheidung des Chlorhydrats, viel Salzsäure scharlachrote Lösung, durch Wasserzusatz in bläulichrot übergehend. Wenig Natronlauge bewirkt in der Kälte keine Veränderung, in der Wärme Fällung rosenroter Flocken, welche sich in Äther und Benzol farblos lösen. Beim Kochen mit Natronlauge Geruch nach Diäthylamin. Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Entwicklung von Salzsäure mit rötlichbrauner Farbe und stark grüner Fluorescenz.

Literatur: Noelting u. Dziewónski, Ber. **38**, 3516; **39**, 2744; Bernthsen, Chem.-Zeit. **16**, 1956; Friedländer **2**, 68, 79, 86; Schultz-Julius, Tab. Nr. 479.

B. Fluoronfarbstoffe.

Diese zerfallen in Fluorone und Phtaleïne.

1. Fluorone.

Die Fluorone entstehen, indem man aliphatische Aldehyde mit m-Dioxyverbindungen zu substituierten Methankörpern kondensiert,

diese durch wasserentziehende Mittel in Xanthenderivate überführt und letztere oxydiert (MÖHLAU 1894).

So vereinigt sich z. B. Formaldehyd mit Resorcin zu Methylendiresorcin (Tetraoxydiphenylmethan):

$$H_2CO + \begin{matrix} H\cdot C_6H_3<^{OH}_{OH} \\ H\cdot C_6H_3<^{OH}_{OH} \end{matrix} \longrightarrow H_2C<\begin{matrix} C_6H_3<^{OH}_{OH} \\ C_6H_3<^{OH}_{OH} \end{matrix} + H_2O,$$

welches durch Austritt von Wasser zu Dioxyxanthen wird:

$$H_2C<\begin{matrix} C_6H_3<^{OH}_{OH} \\ C_6H_3<^{OH}_{OH} \end{matrix} \longrightarrow H_2C<\begin{matrix} C_6H_3 \\ C_6H_3 \end{matrix}\begin{matrix} -OH \\ >O \\ -OH \end{matrix} + H_2O.$$

Letzteres gibt durch Oxydation Oxyformofluoron oder Formofluoresceïn:

CH₂ / HO O OH + O ⟶ HO H / C / HO O OH ⟶

H₂O + CH / O O OH ⟶ CH / O——O OH .

Die beiden letzteren Vorgänge vollziehen sich bei einfacheren Dioxyverbindungen wie Resorcin, Orcin und 1,3-Dioxynaphtalin unter dem Einfluß von Chloraluminium und Chlorzink bei 130—140°. Bei komplizierter gebauten Verbindungen, wie Gallussäure, durch Anwendung einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure.

Beispielsweise geht Methylendigallussäure in den Fluoronkörper über nach der Gleichung:

HOOC CH₂ COOH / HO HO OH OH / OH OH $+ N_2O_3 \longrightarrow$ HOOC CH COOH / O——O OH / OH OH $+ 2NO + 2H_2O.$

Die Fluorone sind im allgemeinen braune Farbkörper, welche sich in Alkalien mit rötlichgelber, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe lösen und in Lösung intensiv grüne Fluorescenz zeigen. Eine Ausnahme macht die oben erwähnte Trioxyformofluorondicarbonsäure, welche sich in Alkalien mit blauer Farbe ohne Fluorescenz löst. Nascierender Wasserstoff führt die Fluorone in Xanthenderivate über.

2. Phtaleïne.

Die von ADOLF BAEYER 1871 entdeckten Phtaleïne bilden sich durch Kondensation der Phenole mit Phtalsäureanhydrid.

Aus Phenol und Phtalsäureanhydrid entsteht das einfachste Phtaleïn, das Phenolphtaleïn (welches noch kein Fluoron ist):

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}O + \genfrac{}{}{0pt}{}{H\cdot C_6H_4\cdot OH}{H\cdot C_6H_4\cdot OH} \longrightarrow C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4\cdot OH}{C_6H_4\cdot OH}}{>}O + H_2O\,.$$

Dieser Vorgang vollzieht sich bei einigen Phenolen schon beim Erhitzen des Gemisches mit Phtalsäureanhydrid auf 200°. Dies ist der Fall beim Resorcin, $C_6H_4[1,3](OH)_2$, Kresorcin, $C_6H_3[1,2,4]CH_3(OH)_2$, Pyrogallol, $C_6H_3[1,2,3](OH)_3$ und Phloroglucin, $C_6H_3[1,3,5](OH)_3$. Andere Phenole bedürfen der Mitwirkung eines Kondensationsmittels (Schwefelsäure, Zinnchlorid, entwässertes Chlorzink), um sich mit Phtalsäureanhydrid bei Temperaturen zwischen 100 und 120° zu vereinigen. Hierher gehören Phenol, p- und o-Kresol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$, o- und p-Dioxybenzol (Brenzkatechin und Hydrochinon) $C_6H_4(OH)_2$, Orcin $C_6H_3[1,3,5]CH_3(OH)_2$ und die beiden Naphtole.

Die Phtaleïne sind Hydroxylderivate des Phtalophenons, welches beim Erhitzen eines Gemisches von Benzol und Phtalylchlorid mit Chloraluminium entsteht:

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CCl_2}{>}O + 2\,C_6H_6 \longrightarrow C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}}{>}O + 2\,HCl\,.$$

Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge verwandelt sich dieses in das Kaliumsalz einer Triphenylcarbinol-o-carbonsäure:

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}}{>}O \underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\rightleftarrows}} C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{C{\leqslant}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}}} = HO\cdot C{\leqslant}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4\cdot COOH}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}}\,,$$

welche leicht Wasser verliert und sich wieder in ihr inneres Anhydrid, das Phtalophenon, verwandelt.

Wird die Carbinolcarbonsäure in alkalischer Lösung mit Zink behandelt, so entsteht die entsprechende Triphenylmethancarbonsäure:

$$H\cdot C{\leqslant}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4\cdot COOH}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}}\,,$$

die bei der trocknen Destillation Triphenylmethan:

$$H\cdot C \begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ — C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} \quad \text{gibt.}$$

Durch diese Versuchsergebnisse ist die nahe Beziehung des Phtalophenons zum Triphenylmethan erwiesen.

Durch diese Reaktionen ist auch die Beziehung der übrigen Phtaleïne zum Triphenylmethan festgestellt. Sie können als Abkömmlinge des Triphenylmethans angesprochen werden.

Behandelt man das Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung mit Zinkstaub, so entsteht das Phenolphtalin (Dioxytriphenylmethancarbonsäure),

$$H\cdot C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4\cdot COOH \\ — C_6H_4\cdot OH \\ \diagdown C_6H_4\cdot OH \end{array} ,$$

welches sich in Lösung schon bei Berührung mit Luft wieder zu Phenolphtaleïn oxydiert.

Das Phenolphtaleïn ist farblos, löst sich aber in Alkalien mit roter Farbe. Da Alkalicarbonate das Phenolphtaleïn ebenfalls zu roten Salzen umsetzen, so ist das Phenolphtaleïn als Indikator bei der Titrierung von Carbonaten mit Säuren zu verwenden.

Die rote Farbe der Phenolphtaleïnsalze ist auf eine Tautomerisierung des Phenolphtaleïns zurückzuführen, welches in Salzform chinoide Struktur hat (Green 1906):

C_6H_4—CO | C——O, HO, OH

laktoides Phenolphtaleïn

C_6H_4—COOH | C, O, OH

chinoides Phenolphtaleïn

Als Farbstoff ist das Phenolphtaleïn nicht zu verwenden. In dieser Hinsicht hat von den Phtaleïnen zuerst größere Bedeutung erlangt das Fluoresceïn, welches durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin entsteht, indem es durch intramolekulare Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Produkt hervorgeht:

$$C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} O + \begin{array}{l} H\cdot C_6H_3 \lt \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \\ H\cdot C_6H_3 \lt \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \end{array} \longrightarrow C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C \diagup \end{array} O \; C \begin{array}{l} \diagup C_6H_3 \lt \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \\ \diagdown C_6H_3 \lt \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \end{array} + H_2O \longrightarrow$$

$$C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C \diagup \end{array} O \quad C \begin{array}{l} \diagup C_6H_3 \lt OH \\ \quad\quad\quad \gt O \\ \diagdown C_6H_3 \lt OH \end{array} + 2\,H_2O\,.$$

Eine derartige innere Kondensation vollzieht sich als Nebenreaktion (ortho-Kondensation) auch bei der Phenolphtaleïnbereitung, indem aus einem o-Dioxyphtalophenon das Fluoran entsteht (R. MEYER 1891):

$$\begin{array}{c} C_6H_4\cdot CO \\ | \quad\quad | \\ C \text{———} O \\ (C_6H_4OH)(HOC_6H_4) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ C\text{———}O \\ (C_6H_4)_2O \end{array} + H_2O\,,$$

dessen Dioxyderivat das Fluoresceïn ist.

Behandelt man das Phtalophenon mit Salpetersäure, so entsteht das p-Dinitrophtalophenon:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\ \end{matrix}{>}O \quad C{<}\begin{matrix}C_6H_4\cdot NO_2\\ C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}\,,$$

welches zu einem p-Diaminoprodukt:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\ \end{matrix}{>}O \quad C{<}\begin{matrix}C_6H_4\cdot NH_2\\ C_6H_4\cdot NH_2\end{matrix}$$

reduziert werden kann.

Unterwirft man dieses der Einwirkung von salpetriger Säure und kocht die entstandene Tetrazoverbindung mit Wasser, so entsteht das p-Dioxyphtalophenon:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\ \end{matrix}{>}O \quad C{<}\begin{matrix}C_6H_4\cdot OH\\ C_6H_4\cdot OH\end{matrix}\,,$$

welches mit dem aus Phenol und Phtalsäureanhydrid gebildeten Phenolphtaleïn identisch ist.

Das Fluoresceïn ist durch die starke hellgrüne Fluorescenz seiner gelben alkalischen Lösung ausgezeichnet.

Durch erschöpfende Bromierung verwandelt es sich in Tetrabromfluoresceïn oder Eosin, einen die animalischen Fasern gelbrot färbenden Farbstoff.

Über die Stellung der Bromatome und der Hydroxylgruppen haben folgende Versuche Aufschluß gegeben:

Durch kochende Natronlauge spaltet sich das Eosin in Dibromresorcin und Dibromdioxybenzoylbenzoësäure:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\ \end{matrix}{>}O \quad C{<}\begin{matrix}C_6HBr_2{<}^{OH}\\ {>}O \\ C_6HBr_2{<}_{OH}\end{matrix} + 2\,H_2O \longrightarrow C_6H_2\cdot Br_2(OH)_2 +$$

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}COOH\\ CO\cdot C_6H\cdot Br_2(OH)_2\end{matrix}\,.$$

Letztere Säure läßt sich mit Hilfe rauchender Schwefelsäure in ein Anthrachinonderivat, das Dibromxanthopurpurin, überführen, was nur bei einer bestimmten Stellung der Hydroxylgruppen und Bromatome möglich ist:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\cdot OH\;\; H—C_6(Br)(OH)(Br)(OH)\\ CO\end{cases} \longrightarrow H_2O + C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6(Br)(OH)(Br)(OH)\,.$$

Damit ist über die Konstitution des einen, als Dibromdioxybenzoylbenzoësäure sich abspaltenden Resorcinrestes des Eosins entschieden. Daß auch der zweite Resorcinrest im Eosin diese Konstitution haben muß, ergibt sich aus der Tatsache, daß beim Erhitzen der genannten Dibromdioxybenzoylbenzoesäure über ihren Schmelzpunkt Phtalsäureanhydrid und Eosin entstehen, welch letzteres sich nach folgendem Vorgang bildet:

a) $$2\,C_6H_4\begin{cases}COO\,H\\CO—C_6H(Br)(OH)(HO)(Br)\end{cases} \longrightarrow 2\,C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O + 2\,C_6H_2(Br)(OH)(HO)(Br)\,,$$

b) $$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O + \begin{matrix}H—C_6(Br)(OH)(OH)(Br)\\ H—C_6(Br)(OH)(OH)(Br)\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\C\end{cases}\!\!>O\;\; \begin{matrix}C_6(Br)(OH)(Br)\\ |\;O\;|\\ C_6(Br)(OH)(Br)\end{matrix} + 2\,H_2O\,.$$

Das Fluoresceïn erscheint hiernach als Dioxyfluoran folgender Konstitution:

$$\begin{matrix}C_6H_4—CO\\ |\qquad\;\; |\\ C\text{———}O\\ HO—C_6H_3\,\langle\;O\;\rangle\,C_6H_3—OH\end{matrix}\,.$$

Diese Formel steht indessen weder in Übereinstimmung mit der (orangen) Eigenfarbe des Fluoresceïns, noch mit der intensiven Farbe seiner Metallsalze, noch mit seiner Esterifizierbarkeit. Wird das durch Reduktion des Fluoresceïns gewonnene Fluorescin in alkoholischer Lösung mit Salzsäure behandelt, so entsteht ein Monoäthylester von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}C_6H_4\cdot COOC_2H_5\\ |\\ CH\\ HO—C_6H_3\,\langle\;O\;\rangle\,C_6H_3—OH\end{matrix}\,,$$

welcher zu dem entsprechenden Ester des Fluoresceïns,

$C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ C O O OH oder $C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ C O O OH ,

oxydierbar ist.

Dieser geht durch Bromieren in den als spritlösliches Eosin bekannten, durch Esterifizieren des Eosins darstellbaren Farbstoff über:

$C_6H_4—COOC_2H_5$ C Br Br O Br O Br OH .

Berücksichtigt man, daß durch weitere Äthylierung des chinoiden Monoäthylesters des Fluoresceïns ein gelbes alkaliunlösliches Diäthylderivat (Esteräther)

$C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ C O O OC_2H_5 ,

entsteht, welcher zu einem gelben, in Alkali leicht löslichen chinoiden Monoäthyläther,

$C_6H_4—COOH$ C O O OC_2H_5 ,

verseifbar ist, und daß andererseits die Existenz eines isomeren laktoiden farblosen Diäthyläthers,

$C_6H_4—CO$ C—O $H_5C_2 \cdot O$ O $O \cdot C_2H_5$;

der durch Einwirkung von Bromäthyl auf Fluoresceïnkalium entsteht, nachgewiesen werden konnte, so gelangt man bezüglich der Konstitution des Fluoresceïns zu dem Resultat, daß dasselbe ein in tautomeren Formen reagierender Körper ist, welcher an sich chinoide Struktur besitzt und bei den meisten Reaktionen als chinoide Verbindung auftritt (Nietzki und Schröter 1895).

Diese Erscheinung der Tautomerie zeigt sich bei allen Phtaleïnen. Während aber die vorherrschende Atomgruppierung einiger Phtaleïne (Phenol- und Hydrochinon-Phtaleïn) die Lactonform ist, erscheinen

das Fluoresceïn, seine Derivate und Analogen mit Vorliebe chinoid. Das drückt sich auch in der Eigenschaft dieser Körper aus, mit Mineralsäuren kristallinische Salze zu bilden.

Das Fluoresceïn färbt die animalischen Fasern im sauren Bade gelb.

Unter dem Namen Uranin findet sich das Natriumsalz des Fluoresceïns in Form eines gelbbraunen Pulvers im Handel, welches im Wolldrucke einige Anwendung findet.

Weit kräftigere und schönere Farbstoffe liegen in den Halogen- bzw. Halogen-Nitro-Substitutionsprodukten des Fluoresceïns vor, den Eosinen (Caro 1874).

Die Substitution durch Halogene bzw. die Nitrogruppe erfolgt bei direkter Einwirkung und findet in den Resorcinresten statt. Die Nuance des entstehenden Farbstoffes hängt von der Natur des Halogens und der Zahl der eintretenden Halogenatome ab. Je größer die letztere, um so röter der Farbstoff. Von den halogenierten Fluoresceïnen sind die jodierten die blaustichigsten.

Durch Verschmelzen chlorierter Phtalsäureanhydride mit Resorcin werden chlorierte Fluoresceïne gewonnen, welche die Chloratome im Phtalsäurerest enthalten. Diese verwandeln sich unter dem Einflusse von Halogenen in blaustichigrot färbende Eosinfarbstoffe.

Die folgende Liste gibt eine Übersicht derselben nach Name, Konstitutionsformel und Lösungsfarbe:

Eosin	—COONa; C; Br—, —Br; O, O, ONa; Br, Br	rotgelb, schwach grüne Fluorescenz.
Spriteosin	—$COOC_2H_5$; C; Br—, —Br; O, O, OK; Br, Br	blaurot, bräunlichgelbe Fluoreszenz.
Eosin BN	—COOK; C; O_2N—, —NO_2; O, O, OK; Br, Br	gelbrot, schwach grüne Fluorescenz.

Erythrosin — COONa; J, J, J, J; O, O, ONa — bläulichrot, ohne Fluorescenz.

Phloxin P — Cl, Cl, COOK; Br, Br, Br, Br; O, O, OK — blaurot, grünlichgelbe Fluorescenz.

Cyanosin spritl. — $COOCH_3$; Br, Br, Br, Br; O, O, OK — blaurot, rotgelbe Fluorescenz.

Rose bengale — Cl, Cl, Cl, Cl, COOK; J, J, J, J; O, O, OK — blaurot, ohne Fluorescenz.

Übungsbeispiele.

1. **Fluoresceïn:** COOH; C; O, O, OH

Ausgangsmaterial: 15 g Phtalsäureanhydrid,
22 g Resorcin.

Vorgang:

CO; C—O; O; H H; HO, O, H HO, OH ⟶ $2H_2O$ +

—CO
C—O
HO O OH
⟶
—COOH
C
O O OH

Darstellung. 15 g Phtalsäureanhydrid und 22 g Resorcin werden in einem Mörser innig gemischt und in einer in ein Ölbad eingesenkten Liebig-Fleischextraktbüchse auf 200° erhitzt, bis die Entwicklung von Wasserdämpfen aufgehört hat, und die Masse ganz fest geworden ist. Die erkaltete, spröde Schmelze wird mit einem Metallspatel aus der Büchse herausgestoßen, fein pulverisiert und in einer Porzellanschale mit Wasser ausgekocht, filtriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

In kristallisierter Form erhält man das Fluoresceïn dadurch, daß man es in verdünnter Natronlauge löst, die Lösung mit Äther überschichtet und mit Schwefelsäure fällt. In dieser Form wird es von Äther leicht aufgenommen. Versetzt man die abgehobene ätherische Lösung mit Alkohol und dampft dann den Äther ab, so scheidet sich das Fluoresceïn in roten, kristallinischen Krusten oder Körnern ab.

Eigenschaften. Braunrotes oder gelbes kristallinisches Pulver, wenig löslich in heißem Wasser. Die alkoholische Lösung ist gelb und besitzt grüne Fluorescenz. In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst es sich je nach der Konzentration mit gelboranger bis gelber Farbe. Die verdünnte Lösung fluoresciert stark gelbgrün. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und schwacher Fluorescenz.

Literatur: Baeyer, Ann. **183**, 3; **212**, 347; R. Meyer, Ber. **24**, 1412; **28**, 428; R. Meyer und Hoffmeyer, Ber. **25**, 1385, 2118; R. Meyer und Saul, Ber. **25**, 3586; Nietzki und Schröter, Ber. **28**, 44; O. Fischer und Hepp, Ber. **28**, 396; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 487.

2. Eosin:

—COONa
C
Br —Br
—ONa
O Br O Br

Ausgangsmaterial: 15 g Fluoresceïn,
33 g Brom.

Vorgang: Bromierung des Fluoresceïns.

Darstellung. In 60 g 95 $^0/_0$ igem Alkohol werden 15 g fein gepulvertes Fluoresceïn suspendiert. Zu der Suspension läßt man unter Rühren im Verlauf von 15 Minuten 33 g = 11 ccm Brom zutropfen. Wenn die Hälfte der Brommenge zugetreten ist, befindet sich alles Fluoresceïn als Dibromid in Lösung. Auf weiteren Zusatz fällt das Tetrabromderivat in roten Blättchen aus. Man läßt das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden stehen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Alkohol nach und trocknet ihn auf Ton.

Zur Umwandlung in das Natriumsalz werden 12 g Tetrabromfluoresceïn mit 2 g entwässerter Soda verrieben, in einem 250 ccm-Kolben mit etwas Alkohol durchfeuchtet und nach Zusatz von 10 ccm Wasser so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Zu der so erhaltenen Lösung von Eosinnatrium fügt man dann 40 g Alkohol, erhitzt zum Sieden und filtriert die heiße Lösung. Nach Verlauf von etwa 12 Stunden haben sich metallisch glänzende braunrote Nadeln abgeschieden, welche abgesaugt, mit einer Mischung von Ätheralkohol nachgewaschen und auf Ton getrocknet werden.

Eigenschaften. Rote, bläulichglänzende Kriställchen oder bräunlichrotes Pulver, in Wasser und Alkohol leicht löslich mit blauroter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Salzsäure fällt aus der wäßrigen Lösung gelbrote Flocken. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein gelbroter Niederschlag.

Literatur: Baeyer, Ann. **183**, 1; R. Meyer, Ber. **28**, 1576; Heller, Ber. **28**, 312; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 489.

Galleïn und Coeruleïn.

Galleïn. Wird Phtalsäureanhydrid mit Gallussäure auf 200° erhitzt, so geht letztere unter Kohlensäureabspaltung in Pyrogallol über, welches sich mit Phtalsäureanhydrid zu Galleïn kondensiert.

Das Galleïn ist ein dihydroxyliertes Fluoresceïn:

—COOH
C
O — O OH
OH OH

Die Verbindungen des Galleïns mit den Alkalien und alkalischen Erden sind rot, violett bis blau und in Wasser löslich; die-

jenigen mit Eisen, Aluminium und Chrom rot- bis blauviolett und unlöslich.

Zufolge der o-Stellung zweier Hydroxyle zueinander und zum chromophoren Sauerstoff ist das Galleïn ein ausgesprochener Beizenfarbstoff und findet als Chromlack in der Färberei von Baumwolle, Wolle und Seide praktische Verwendung.

Coeruleïn. Das Galleïn dient ferner zur Darstellung des Coeruleïns, in welches es, beim Erhitzen seiner konzentriert schwefelsauren Lösung auf 200°, unter Wasserabspaltung übergeht.

Die Konstitutionsformel des Coeruleïns:

läßt in ihm ein Derivat des Anthrachinons erkennen.

Seine Salze sind von grüner Farbe. Als ausgezeichneter Beizenfarbstoff ist es namentlich für die Wollfärberei von Bedeutung. Sein Aluminiumlack ist hellgrün, der besonders echte Chromlack dunkelgrün. Mit Natriumbisulfit verbindet sich das Coeruleïn zu dem im Handel als Coeruleïn S bezeichneten Produkt, welches durch Kochen seiner wäßrigen Lösung sowie durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren leicht zerfällt und auf Grund dieses Verhaltens mit Chrombeizen zusammen in der Kattundruckerei angewendet wird.

VI. Anthracenfarbstoffe.

Die Farbstoffnatur der Anthracenfarbstoffe ist sehr wesentlich durch die in ihrem Molekül mindestens zweimal vorhandene chromophore Carbonylgruppe bedingt, welche, in zwei Benzolkernen die Affinitäten je zweier benachbarter Kohlenstoffatome absättigend, mit diesen einen sechsgliedrigen dritten (mittleren) Kohlenstoffring bildet, der demnach auch in dem Chromogen dieser Farbstoffe, dem Anthrachinon:

CO, 8, 1, 7, 2, 6, 3, 5, 4, CO ,

enthalten ist. Diese schwach gelbfarbige Verbindung erlangt einen ausgeprägten Farbstoffcharakter durch den Eintritt von Hydroxyl-, Amino-, substituierten Amino- und Iminogruppen. Es zeigt sich dies besonders in der starken Färbung der Salze.

Der Wert der hydroxylierten Anthrachinone für die Färberei ist in der Fähigkeit der größeren Zahl derselben begründet, mit Metalloxyden unlösliche Lacke zu bilden, welche der Faser fest anhaften. In deutlicher Weise kommt diese Fähigkeit zum Ausdruck, wenn eine Hydroxylgruppe in benachbarter Stellung zum Chromophor sich befindet. Sie wird gesteigert durch Hinzufügung einer weiteren Hydroxylgruppe in Orthostellung zu der vorhandenen und erreicht ihr Maximum, wenn zwei Hydroxyle benachbart zueinander und eines in Orthostellung zum chromophoren Carbonyl steht. Daher gehören das Alizarin,

OH, CO, —OH , CO

und seine Abkömmlinge zu denjenigen Beizenfarbstoffen, deren Färbungen den praktischen Anforderungen gegenüber die größte Widerstandsfähigkeit besitzen.

Während in den ersten Zeit der Entwicklung der Anthracenfarbstoffindustrie lediglich hydroxylierte Anthrachinone hergestellt

wurden, lernte man später stickstoffhaltige hydroxylierte Anthrachinone kennen, welche, durch Einwirkung von Ammoniak auf Polyoxyanthrachinone entstanden, noch den Charakter der Beizenfarbstoffe zeigen (Alizarincyanin G und analoge Farbstoffe). Ihnen folgten Farbstoffe, welche nur geringe oder keine Verwandtschaft zu Metalloxyden haben und mit den alten Anthrachinonfarbstoffen fast nur die große Lichtechtheit teilen. Sie enthalten Amino- oder Arylaminogruppen als integrierenden Bestandteil des Anthrachinonkomplexes (Alizarinsaphirol B, Alizarinastrol, Alizarincyaningrün s. u.).

Die Entdeckung von Küpenfarbstoffen, als welche Dihydroazine des Anthrachinons (Indanthren), Benzanthrone (Violanthren, Cyananthren) und Anthrachinonpyridone (Algolfarben) technische Anwendung finden, bezeichnet das letzte Stadium der Entwicklung der Anthracenfarbstoffindustrie.

Ihrer Konstitution nach lassen sich die Anthracenfarbstoffe in folgende sechs Klassen teilen:

I. Klasse: Oxyanthrachinonfarbstoffe (Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-Oxyanthrachinonfarbstoffe).
II. Klasse: Aminooxyanthrachinonfarbstoffe.
III. Klasse: Arylaminoanthrachinonfarbstoffe.
IV. Klasse: Dihydroanthrachinonazinfarbstoffe.
V. Klasse: Benzanthronfarbstoffe.
VI. Klasse: Anthrachinonpyridonfarbstoffe.

I. Klasse: **Oxyanthrachinonfarbstoffe.**

1. Dioxyanthrachinone.

Von den zehn theoretisch möglichen Dioxyanthrachinonen sind neun bekannt:

Alizarin (1,2)   Purpuroxanthin (1,3)   Chinizarin (1,4)

Anthrarufin (1,5)   Metadioxyanthrachinon (1,7)   Chrysazin (1,8)

Hystazarin (2,3) Anthraflavinsäure (2,6) Isoanthraflavinsäure (2,7).

Das Alizarin dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Oxyanthrachinonfarbstoffe und zur Erzeugung echter Färbungen; Chinizarin, Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure finden lediglich für die weitere Farbstoffsynthese Anwendung.

Die technische Darstellung des Alizarins baut sich auf der von Graebe und Liebermann gewonnenen Erkenntnis auf, daß es 1,2-Dioxyanthrachinon ist. Die von jenen Forschern gefundene Synthese des Alizarins durch Verschmelzen von 1,2-Dibromanthrachinon mit Kali ist für die technische Darstellung in folgender Weise umgeformt worden (Caro, 1869):

Als Ausgangsmaterial dient das anthrachinon-2-sulfonsaure Natrium. Wird dasselbe mit Ätznatron längere Zeit verschmolzen, so spielen sich zwei Reaktionen nebeneinander ab. Einerseits wird die Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt und gleichzeitig tritt eine zweite Hydroxylgruppe in denselben Benzolkern ein, so daß man nach beendeter Reaktion Dinatriumalizarin erhält:

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{\diagup}^{SO_3Na}_{H} + \text{H ONa} + \text{Na OH} \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O + H_2 + C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}^{ONa}_{ONa}.$$

Andererseits wird das zum Carbonyl orthoständige Wasserstoffatom durch ONa ersetzt, es bildet sich das Dinatriumsalz der 1-Oxyanthrachinon-2-sulfonsäure, welche, durch Austausch der Sulfogruppe gegen Hydroxyl, Alizarin als Dinatriumsalz zustande kommen läßt:

$$1.\quad C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(H)\cdot SO_3Na + Na\cdot O(H) \longrightarrow$$

$$H_2 + C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}^{SO_3Na}_{ONa}.$$

$$2.\quad C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}^{SO_3Na}_{ONa} + {}^{Na\,OH}_{NaO\,H} \longrightarrow$$

$$Na_2SO_3 + H_2O + C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}^{ONa}_{ONa}.$$

Wie aus vorstehenden Gleichungen ersichtlich, wird dabei Wasserstoff frei. Dieser reduziert einen Teil des Alizarins. Um dies zu verhindern, setzt man der Schmelze Kaliumchlorat hinzu. Die violette wäßrige Lösung des Reaktionsproduktes läßt auf Zugabe von Mineralsäure gelbflockiges Alizarin fallen.

Von den charakteristischen Lacken, welche das Alizarin mit den meisten Erd- und Schwermetallen bildet, sind für die Färberei am wichtigsten der rote Calcium-Aluminiumlack, der bordeauxrote Chromlack und der violette Eisenlack.

Übungsbeispiel.

1. Alizarin: $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)(OH)$ (1-OH, 2-OH)

Ausgangsmaterial: 20 g 2-anthrachinonmonosulfonsaures Natrium.
Hilfsstoffe: 6 g Kaliumchlorat,
80 g Ätznatron.

Vorgang. Die Umwandlung des anthrachinonsulfonsauren Natriums in Dinatriumalizarin vollzieht sich im Sinne der Gleichung:

$$3\,C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot SO_3Na + 9\,NaOH + 2\,KClO_3 \longrightarrow$$

$$3\,C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}^{ONa}_{ONa} + 3\,Na_2SO_4 + 2\,KCl + 6\,H_2O\,.$$

Erscheint die Lösung der Schmelze nicht violett, sondern purpurrot oder gar orange, so enthält sie 2-Oxyanthrachinon, welches als Durchgangsprodukt zum Alizarin nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot SO_3Na + 2\,NaOH \longrightarrow$$

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

entstanden ist.

Darstellung. In 75 ccm Wasser werden erst 6 g Kaliumchlorat, dann 20 g anthrachinonmonosulfonsaures Natrium und schließlich 80 g Ätznatron gelöst. Die Lösung wird in einen Autoklaven von $^1/_2$ l Fassungsraum gefüllt und in diesem während 20 Stunden auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in ungefähr 5 l Wasser gelöst, durch ein Koliertuch filtriert und das violette Filtrat nach dem Erhitzen zum Sieden in einer Porzellanschale mit heißer verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) unter Rühren bis zur Übersättigung gefällt. Das Filtrieren des in gelben Flocken ausgeschiedenen Alizarins wird durch mehrstündiges gelindes Sieden der angesäuerten Reaktions-

flüssigkeit begünstigt. Nach dem Erkalten derselben wird der Farbstoff durch ein Faltenfilter aus gehärtetem Filtrierpapier filtriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. In kaltem Wasser unlöslich, in heißem etwas löslich. In Alkohol, Äther und Eisessig in der Hitze leichter löslich. Fp. 289—290°. Sublimiert in orangen bis roten Nadeln. Löslich in Alkalicarbonaten und Ammoniak mit rotvioletter, in Alkalien mit blauvioletter Farbe. Wird zu Phtalsäure oxydiert.

Literatur: Graebe und Liebermann, Ber. **2**, 14, 505; Ann. Suppl. **7**, 257; Ann. **160**, 121; W. H. Perkin, Ber. **9**, 281; Caro, Graebe und Liebermann, Ber. **3**, 359; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 523.

Das wichtigste Alizarinderivat ist das 3-Nitroalizarin oder Alizarinorange. Es bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure bzw. von salpetriger Säure auf Alizarin. Für die Färberei ist der Umstand von Bedeutung, daß sich mit Tonerdebeize ein Orange, mit Chrombeize ein helles Braunrot und mit Eisenbeize ein rotes Violett erzeugen läßt. Besonders mit Tonerdekalkbeize wird ein sehr lebhaftes und echtes Orangegelb erhalten.

Übungsbeispiel.

2. 3-Nitroalizarin: (Alizarinorange) [Strukturformel: Anthrachinon mit OH, —OH, —NO_2 an einem Ring; CO, CO].

Ausgangsmaterial: 100 g Alizarin,
70 g Salpetersäure von 42° Bé (D 1,4),
900 g Eisessig.

Vorgang. Die Nitrierung des Alizarins vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}^{OH}_{OH} + HNO_3 \longrightarrow C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H{\lessgtr}\begin{matrix}OH\\OH\\NO_2\end{matrix} + H_2O\,.$$

Darstellung. Alizarin in Teig wird abgesaugt, zuerst auf Ton und dann im Dampfschrank getrocknet. Hierauf wird es im Mörser zerrieben, nochmals im Dampfschrank getrocknet und fein pulverisiert. Davon werden 100 g in einem Porzellanbecher in 900 g Eisessig unter Rühren suspendiert und tropfenweise mit 70 g Salpetersäure von 42° Bé (D 1,4) versetzt. Die Masse erwärmt sich und wird heller gelb. Die Reaktion ist beendet, wenn sich eine abfiltrierte und ausgewaschene Probe in warmer verdünnter Natronlauge mit fuchsinroter (nicht violetter) Farbe löst. Das Produkt

wird dann abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Zur Reinigung benutzt man zweckmäßig die Eigenschaft des Nitroalizarins (Mol.-Gew. 285), mit Pyridin (Mol.-Gew. 79) ein in roten Prismen kristallisierendes Pyridinsalz von der Zusammensetzung $C_{14}H_7O_6N \cdot C_5H_5N$ (Mol.-Gew. 364) zu bilden. Das getrocknete und gepulverte Roh-Nitroalizarin wird in der Wärme in 500 ccm technischem Pyridin gelöst. Die heiße Lösung wird mit 200 ccm heißem absolutem Alkohol vermischt und durch ein Heißwasserfilter filtriert. Das Doppelsalz kristallisiert beim Erkalten aus, wird abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und durch Einrühren in verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Das mit Wasser ausgewaschene Nitroalizarin wird auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Orangegelbes, aus Nadeln bestehendes Pulver, in heißem Wasser wenig, in Eisessig, Alkohol, Äther und Pyridin leicht löslich. Fp. 244°. Die Salze der Alkalien und des Ammoniaks sind bläulichrot und wasserlöslich, diejenigen der alkalischen Erden sind orange bis dunkelrot und unlöslich. Die alkalische Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Schwefelnatrium blau (Reduktion zu Aminoalizarin).

Literatur: Strobel, Bull. de la soc. chim. de Paris **26**, 127; Rosenstiehl, Ber. **9**, 1036; Caro, Ber. **10**, 1760; Schunck u. Römer, Ber. **12**, 583, 1008; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 525.

Durch nascierenden Wasserstoff geht das Nitroalizarin in Aminoalizarin über. Dasselbe ist technisch wichtig für die Darstellung von Alizarinblau. Der Tonerdelack ist rötlichbraun, der Eisenlack grau und der Chromlack dunkelbraun.

Übungsbeispiel.

3. 3-Aminoalizarin:

OH
CO
–OH
—NH_2
CO .

Ausgangsmaterial: 80 g Nitroalizarin.
Hilfsstoff: 210 g Schwefelnatrium.

Vorgang. Die Reduktion des Nitroalizarins mittels Schwefelnatrium vollzieht sich etwa nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H{\lessgtr}\begin{matrix}OH\\OH\\NO_2\end{matrix} + 3(Na_2S + 9H_2O) \longrightarrow$$

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H{\lessgtr}\begin{matrix}OH\\OH\\NH_2\end{matrix} + 6NaOH + 3S + 23H_2O .$$

Darstellung. 80 g fein gepulvertes und mit Wasser angeriebenes Nitroalizarin werden in einem emaillierten, 10 l fassenden Eisentopf in 8 l kochendem Wasser unter Turbinieren suspendiert und die siedende Flüssigkeit mit der Lösung von 210 g kristallisiertem Schwefelnatrium in 1 l Wasser vereinigt. Die Reaktion ist nach längerem Erhitzen beendigt, wenn alles mit blauer Farbe gelöst ist. Die Flüssigkeit wird nunmehr filtriert und mit Essigsäure übersättigt. Das (mit Schwefel gemengt) ausfallende rohe Aminoalizarin wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen zur Entfernung des Schwefels mit verdünnter neutraler Natriumsulfitlösung ausgekocht und nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen aus Pyridin umkristallisiert. Das auskristallisierte Aminoalizarin wird mit Alkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Dunkelrotes, aus Nadeln bestehendes Pulver, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Diese Lösung scheidet auf vorsichtige Zugabe von Wasser beim Abkühlen das Bisulfat des Aminoalizarins in gelbbraunen Kristallen ab, welches durch überschüssiges Wasser in Schwefelsäure und Aminoalizarin gespalten wird. Löst sich in Natronlauge mit blauer Farbe.

Literatur: Schunck und Roemer, Ber. **12**, 588.

Bei der Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf 3-Nitroalizarin erhielt Prud'homme einen blauen Farbstoff, dessen Konstitution von Graebe ermittelt und dessen Fabrikation von Brunck in die Industrie eingeführt worden ist.

Bei der Synthese dieses als Alizarinblau bezeichneten Farbstoffes liefert das Glycerin die Kohlenstoffkette eines Pyridinringes, dessen Stickstoff dem Nitroalizarin entstammt, während die Schwefelsäure nur als wasserentziehendes Mittel wirkt:

```
              OH                                                OH
      CO      |         CH2·OH                          CO      |
  /\/  \/\/\            |                           /\/  \/\/\
 |  |   |  |—OH    +    CH·OH     ——>              |  |   |  |—OH   + 3H2O + O2 .
  \/\  /\/\/\           |                           \/\  /\/\/\
      CO      NO2       CH2·OH                          CO     N
                                                              |  |
                                                               \/
```

Das Alizarinblau wird hiernach als „Dioxyanthrachinonchinolin" bezeichnet. Wegen der Echtheit seines Chromlackes ist es ein in der Woll- und Baumwollfärberei geschätzter Farbstoff, für deren Zwecke es, unter dem Namen Alizarinblau S, als Bisulfitverbindung in den Handel kommt.

Übungsbeispiel.

4. Alizarinblau: [ring structure; labels: CO, CO, OH, —OH, N].

Ausgangsmaterial: 54 g 3-Aminoalizarin,
30 g Glycerin.

Hilfsstoffe: 14 g Nitrobenzol,
72 g Oleum von 25%,
114 g konzentrierte Schwefelsäure.

Vorgang. Da der nach der obigen Umsetzungsgleichung freiwerdende Sauerstoff Nebenreaktionen veranlaßt, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, statt des Nitroalizarins das Aminoalizarin als Ausgangsmaterial zu benutzen und die oxydative Verschweißung der dem Glycerin entstammenden Kohlenstoffkette mit dem Stickstoffatom des Alizarinderivates durch einen Nitrokörper in der Form von Nitrobenzolsulfonsäure zu bewirken. Indem ein Gemisch von Aminoalizarin, Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzolsulfonsäure erhitzt wird, vollzieht sich die Bildung des Alizarinblaus auf Grund folgender Vorgänge:

Glycerin wird durch Schwefelsäure in Acroleïn übergeführt:

$$CH_2{-}OH \cdot CH{-}OH \cdot CH_2{-}OH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CHO + 2\,H_2O\,.$$

Dieses vereinigt sich mit Aminoalizarin zu Acroleïn-Aminoalizarin:

[Structure: Aminoalizarin (CO, CO, OH, —OH, NH_2)] + $OHC{-}CH{=}CH_2$ $\longrightarrow$ [Structure: CO, CO, OH, —OH, N, H_2C, CH, CH] + H_2O ,

welches durch den von der Nitrobenzolsulfonsäure abgegebenen Sauerstoff in Alizarinblau übergeht:

[Structure: CO, CO, OH, —OH, N, H, H, HC, CH, CH] + O $\longrightarrow$ [Structure: CO, CO, OH, —OH, N, HC, CH, HC] + H_2O .

Darstellung. In einem WITTschen 1 l-Kolben werden 54 g getrocknetes und gepulvertes 3-Aminoalizarin bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren in 144 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, darauf mit 30 g Glycerin und schließlich mit dem erkalteten Produkt der bei Wasserbadtemperatur vollzogenen Sulfonierung von 14 g Nitrobenzol mit 72 g Oleum von 25 % gemischt. Der mit einem Luftkühler versehene Kolben wird in einem Ölbade allmählich auf 105° erwärmt und nach eingetretener Reaktion noch ½ Stunde auf dieser Temperatur erhalten. Nimmt eine mit Wasser verdünnte Probe beim Übersättigen mit Natronlauge und Aufkochen eine grüne Farbe an, so läßt man die Schmelze erkalten, gießt sie unter Rühren in eine Porzellanschale mit gehacktem Eis, filtriert den sich ausscheidenden dunklen Niederschlag ab und kocht ihn mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure (100 ccm konzentrierte Schwefelsäure + 6 l Wasser) aus. Die filtrierten Auszüge scheiden beim Erkalten braunes kristallinisches Alizarinblausulfat ab. Beim Filtrieren und Waschen des letztern bis zur neutralen Reaktion bleibt fast reines Alizarinblau zurück. Der beim Auskochen nicht lösliche Rückstand besteht im wesentlichen aus unverändertem Aminoalizarin.

Eigenschaften. Blauviolette, glänzende Kriställchen; Fp. 270°. In Wasser unlöslich, in Alkohol beim Kochen mit blauer Farbe etwas löslich. In Alkalien mit blauer, bei einem Überschuß mit grüner Farbe löslich und dann grüne Flocken bildend. In konzentrierter Schwefelsäure mit bläulichroter Farbe löslich.

Literatur: PRUD'HOMME, Bull. de Med. **28**, 62; BRUNCK, Ber. **11**, 522; GRAEBE, Ann. **201**, 333; SCHULTZ-JULIUS, Tabellen Nr. 528.

2. Trioxyanthrachinone.

Von den vierzehn theoretisch möglichen Trioxyanthrachinonen sind sechs bekannt:

Anthragallol (1,2,3)

Purpurin (1,2,4)

Oxychrysazin (1,2,5)

Flavopurpurin (1,2,6)

Isopurpurin (1,2,7)

Trioxyanthrachinon (1,2,8)

Von diesen finden Anthragallol, Purpurin, Flavopurpurin und Isopurpurin als Beizenfarbstoffe eine mehr oder weniger ausgedehnte Verwendung in der Färberei.

Übungsbeispiele.

1. Anthragallol:
(Anthracenbraun)

$$C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3 .$$

Ausgangsmaterial: 40 g Benzoesäure,
20 g Gallussäure.
Hilfsstoff: 400 g konzentrierte Schwefelsäure.

Vorgang. Anthragallol bildet sich aus Benzoesäure und Gallussäure unter dem Einfluß der wasserentziehenden Schwefelsäure im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot COOH + HOOC \cdot C_6H_2(OH)_3 \longrightarrow C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3 + 2\,H_2O .$$

Darstellung. 40 g Benzoesäure und 20 g Gallussäure werden bei gewöhnlicher Temperatur in 400 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, im Ölbade unter Rühren erst langsam auf 70° (wobei die Reaktion beginnt) und dann 8 Stunden hindurch auf 125° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in 1 kg gehacktes Eis eingerührt, der braune Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, und zur Entfernung nicht umgesetzter Carbonsäure mit Wasser ausgekocht. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt am Rückflußkühler mit schwach angesäuertem absolutem Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung läßt nach geeigneter Konzentrierung beim allmählichen Verdünnen mit Wasser den Farbstoff in braunen Flocken fallen, welche abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet werden.

Eigenschaften. Braunes Pulver, sublimiert in orangeroten Nadeln; Fp. 310°. Unlöslich in Wasser, löslich mit bräunlichgelber Farbe in Alkohol, Äther und Eisessig. In Natronlauge mit grüner Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe löslich. Färbt Tonerde- und Chrombeize braun. Letzterer Lack ist der für die Färberei wichtige.

Literatur: Seuberlich, Ber. **10**, 38; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 532.

2. Purpurin:

OH
CO —OH .
CO
OH

Ausgangsmaterial: 20 g Alizarin.
Hilfsstoffe: 200 g konzentrierte Schwefelsäure,
10 g Mangansuperoxyd (100 %ig).

Vorgang. Nach de Lalande geht Alizarin durch Aufnahme von Sauerstoff in Purpurin über:

OH OH
CO —OH + O ⟶ CO —OH .
CO CO
OH

Darstellung. In 200 g konzentrierter Schwefelsäure werden 20 g scharf getrocknetes und gepulvertes Alizarin unter Rühren im Ölbade bei 100° gelöst. Die Lösung wird mit 10 g Mangansuperoxyd (100 %ig) vereinigt, welches vorher mit konzentrierter Schwefelsäure zu einer Paste verrührt worden ist. Die Mischung wird nunmehr allmählich so lange auf 150° erhitzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser sich in verdünnter Natronlauge mit roter (nicht violetter) Farbe löst. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in 1 kg gehacktes Eis gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und mit Alaunlösung wiederholt ausgekocht (Trennung von Alizarin). Beim Erkalten der mit Schwefelsäure versetzten Alaunlösung kristallisiert das Purpurin aus; zur völligen Reinigung wird es aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften. Gelblichrotes Pulver. Kristallisiert in Nadeln vom Fp. 253°, sublimiert aber teilweise bei niedrigerer Temperatur. Die Verbindungen des Purpurins mit Ammoniak und den Alkalien sind von hochroter Farbe und wasserlöslich, diejenigen mit anderen Metalloxyden in Wasser unlöslich und von gelblichroter bis bläulichroter Farbe. Der Tonerdelack ist gelblichrot, der Eisenlack violettblau, der Chromlack violett. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydiert. Liefert beim Erhitzen auf 300° Chinizarin (1, 4) und geht durch Reduktionsmittel in Purpuroxanthin (1, 3) über.

Literatur: de Lalande, Ber. 7, 1545; Caro, Ann. **201**, 353; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 533.

Isopurpurin und Flavopurpurin

OH
HO— CO —OH
CO

OH
CO —OH
HO— CO

↑ ↑

HO_3S— CO —SO_3H
CO

CO —SO_3H
HO_3S— CO

2,7- und 2,6-
Anthrachinondisulfonsäure.

Isopurpurin und Flavopurpurin entstehen, auf entsprechende Weise wie Alizarin aus Anthrachinonmonosulfonsäure, durch Verschmelzen der 2,7- bzw. 2,6-Anthrachinondisulfonsäure mit Ätznatron in Gegenwart von Kaliumchlorat im Sinne der Gleichung:

$$NaO_3S\cdot C_6H_3{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}C_6H_3\cdot SO_3Na + 5\,NaOH + KClO_3 \longrightarrow$$

$$NaO\cdot C_6H_3{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}C_6H_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{ONa}} + 2\,Na_2SO_4 + KCl + 3\,H_2O\,.$$

Dabei treten infolge einer Nebenreaktion Isoanthraflavinsäure (2, 7) bzw. Anthraflavinsäure (2,6), in der Hauptreaktion aber 2-Oxyanthrachinon-7-sulfonsäure bzw. 2-Oxyanthrachinon-6-sulfonsäure als Zwischenprodukte auf, welche in Alizarin-7- bzw. Alizarin-6-sulfonsäure übergehen, worauf diese sich in Isopurpurin bzw. Flavopurpurin verwandeln.

Das Isopurpurin oder Anthrapurpurin kristallisiert aus Alkohol in orangefarbenen, oberhalb 330° schmelzenden Nadeln.

Das Flavopurpurin kristallisiert aus Alkohol in goldgelben, ebenfalls oberhalb 330° schmelzenden Nadeln.

Die Salze dieser Purpurine sind im allgemeinen weniger blaustichig als diejenigen des Alizarins (alkalische Lösung des Isopurpurins rötlichviolett, des Flavopurpurins bläulichrot.) Insbesondere gilt dies für den Tonerdelack. Bei der Oxydation beider Purpurine wird nicht Phtalsäure, sondern Oxalsäure gebildet.

3. Tetraoxyanthrachinone.

Nach Bohn entstehen bei der Einwirkung hochprozentiger rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau je nach der Temperatur

und der Konzentration der Schwefelsäure neue Farbstoffe (Alizarinblaugrün, Alizaringrün, Alizarinindigblau), welche als Tri-, Tetra- und Pentaoxyanthrachinonchinoline aufzufassen sind. Das Schwefelsäureanhydrid wirkt bei dieser Reaktion demnach oxydierend und bewirkt den Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen.

In gleicher Weise lassen sich nach R. E. SCHMIDT, welcher in der Borsäure ein Mittel zur Erleichterung dieser Reaktion fand, eine große Zahl von Anthracen- und fast alle Anthrachinonderivate in Beizenfarbstoffe überführen, welche sich von den Ausgangsmaterialien durch ein Plus von mehreren Hydroxylgruppen unterscheiden.

Als Zwischenprodukte entstehen hierbei häufig leicht zersetzliche Substanzen, die durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Alkalien und verdünnten Mineralsäuren Schwefelsäure verlieren und als Schwefelsäureester der betreffenden Farbstoffe anzusehen sind.

So verläuft z. B. die Oxydation von Alizarin mittels Oleum von 80 % in den Phasen:

H, OH, CO, —OH, CO, H — $\xrightarrow{+ SO_3}$ — OH, O—SO_2, CO, —O, CO, HO — $\xrightarrow[\text{(Alkali)}]{+ H_2O}$

Alizarin — Neutraler Schwefelsäureester des Chinalizarins

HO, OH, CO, —O·SO_3H, CO, HO — $\xrightarrow[\text{(Säure)}]{+ H_2O}$ — HO, OH, CO, —OH, CO, HO.

Saurer Schwefelsäureester des Chinalizarins — Chinalizarin (= Alizarinbordeaux)

Die glattere Durchführung derartiger Reaktionen in Gegenwart von Borsäure beruht auf der schützenden Wirkung auf vorhandene oder entstehende Hydroxylgruppen durch Bildung von Borsäureestern, welche wegen ihrer größeren Beständigkeit gegenüber den zerstörenden Eingriffen der anwesenden Agenzien auch die Anwendung höherer Temperaturen gestatten.

Neben dem Alizarinbordeaux (1,2,4,8-Tetraoxyanthrachinon), dessen echter dunkelblauer Chromlack neben dem bläulichroten Tonerdelack in der Wollfärberei und im Kattundruck Anwendung findet, ist das Alizaringrün (1,2,4,8-Tetraoxyanthrachinonchinolin),

HO OH
CO —OH
CO N ,
HO

zu nennen, dessen dunkelgrüner Chromlack in der Wollfärberei geschätzt ist.

4. Pentaoxyanthrachinone.

Wie das Alizarin in Purpurin (s. S. 217), so lassen sich auch gewisse hydroxylierte Abkömmlinge desselben durch Einwirkung von Mangansuperoxyd oder Arsensäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in höher hydroxylierte Produkte überführen. Unter diesen Umständen verwandelt sich Alizarinbordeaux in Alizarincyanin R, welches wegen seines echten blauen Chromlackes für die Färberei von Bedeutung ist:

HO OH CO —OH CO HO + O ⟶ HO OH CO —OH CO HO OH .

Alizarinbordeaux Alizarincyanin R

In ähnlicher Weise geht Alizaringrün in das durch seinen grünlichblauen echten Chromlack ausgezeichnete Alizarinindigblau (1,2,5,7,8-Pentaoxyanthrachinonchinolin),

HO OH
HO— CO —OH
CO N ,
HO

über.

5. Hexaoxyanthrachinone.

Der am längsten bekannte Körper dieser Gruppe ist das von Robiquet durch Rufikondensation (Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure) aus Gallussäure bereitete Rufigallol (1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon),

OH
HO CO OH
HO CO OH ,
HO

ein braunrotes Pulver, welches chromgebeizte Wolle echt braun färbt.

Bei der Einwirkung von hochprozentigem Oleum und Schwefelsesquioxyd auf 1,5-Dinitroanthrachinon entsteht über eine Reihe von Zwischenprodukten (zum Teil Schwefelsäureestern) hinweg ein isomeres Hexaoxyanthrachinon, das wegen seines echten tiefblauen Chromlackes in der Wollfärberei geschätzte Anthracenblau.

Übungsbeispiel.

Anthracenblau:

HO OH
CO —OH
HO—
CO
OH OH .

Ausgangsmaterial: 100 g 1,5-Dinitroanthrachinon,
900 g Oleum (40 % ig),
800 g konzentrierte Schwefelsäure,
50 g Borsäure,
50 g Schwefelblumen.

Vorgang. Das 1,5-Dinitroanthrachinon verwandelt sich unter dem Einfluß des reduzierend wirkenden Schwefelsesquioxyds über das Nitro-Hydroxylamino-Anthrachinon in Dihydroxylaminoanthrachinon:

NO_2 / CO / CO / O_2N ⟶ NH·OH / CO / CO / O_2N ⟶ NH·OH / CO / CO / HO·HN ,

welches in Diaminodioxyanthrachinon (Diaminoanthrarufin),

HO NH_2
CO
CO
H_2N OH ,

umgelagert wird.

Letzteres geht durch einen Oxydations- und Sulfonierungsvorgang in das der Diaminoanthrachrysondisulfonsäure entsprechende Chinonimin,

O NH
HO_3S— CO —OH
HO— CO —SO_3H ,
HN O

über. Aus diesem bildet sich unter Ammoniakabspaltung ein Anthradichinon der Hexaoxyanthrachinondisulfonsäure,

```
           O       O
           ‖  CO   ‖
HO3S—                 —OH
  HO—                 —SO3H ,
           ‖  CO   ‖
           O       O
```

welches durch Reduktion die Hexaoxyanthrachinondisulfonsäure,

```
          HO       OH
           |  CO   |
HO3S—                 —OH
  HO—                 —SO3H ,
           |  CO   |
          OH       OH
```

liefert. Letztere geht unter Abspaltung der Sulfogruppen in 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon über.

Darstellung. In einem emaillierten, mit Rührwerk versehenen, verschließbaren Digestor von ca. 1 l Inhalt werden in 400 g Oleum von 40 %, welches auf 100° vorgewärmt ist, 100 g 1,5-Dinitroanthrachinon allmählich eingerührt und zur Lösung gebracht. Die Schmelze wird sodann mit 50 g Borsäure und schließlich mit einer Sesquioxydlösung vereinigt, welche durch Lösen von 50 g Schwefelblumen in 500 g Oleum von 40 % bereitet worden ist. Nunmehr wird die Schmelze unter fortgesetztem Rühren 3 Stunden hindurch auf 130° erhitzt. Sie ist dann dunkelbraun. Nach dem Erkalten wird sie in 5 kg gehacktes Eis gerührt und aus der filtrierten Lösung durch Auflösen von Kochsalz ein dunkler, flockiger Niederschlag (Schwefelsäureester des Hexaoxyanthrachinons) abgeschieden, welcher abfiltriert, mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen und auf Ton getrocknet wird. Zur Zersetzung dieses Schwefelsäureesters wird der getrocknete Rückstand in der Form eines Pulvers unter Rühren in 800 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und so lange auf 130° erhitzt, bis eine Probe auf Zugabe von Wasser unlösliche Flocken abscheidet. Dann läßt man erkalten, gießt die schwefelsaure Lösung in 5 l Wasser, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus und trocknet ihn auf Ton.

Eigenschaften. Dunkles, metallglänzendes Pulver, in Alkohol und Eisessig mit roter Farbe und gelber Fluorescenz, in Natronlauge mit blauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe und braunroter Fluorescenz löslich. Kristallisiert aus Eisessig in Nadeln.

Literatur: Lifschütz, Ber. **17**, 893; Friedländer **3**, 254; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 548.

II. Klasse: **Aminooxyanthrachinonfarbstoffe.**

Polyoxyanthrachinone, wie Alizarinbordeaux und dessen Analoge, können durch Einwirkung von Ammoniak in neue wertvolle Beizenfarbstoffe umgewandelt werden. Ähnlich gebaute Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von Ammoniak einerseits auf die Schwefelsäureester der Oxydationsprodukte, welche sich bei der Einwirkung von hochprozentigem Oleum auf gewisse Di-, Tri- und Hexaoxyanthrachinone bilden, andererseits auf die bei der Oxydation von Alizarinbordeaux und Analogen erzeugten Zwischenprodukte, die Anthradichinone (s. oben unter Anthracenblau).

Diese Farbstoffe scheinen durch Ersatz einer oder mehrerer Hydroxylgruppen durch Aminogruppen zustande zu kommen und sind daher wohl als Aminooxyanthrachinone aufzufassen. Zu ihnen gehören das Alizarincyanin G und analoge Farbstoffe, welche ihres echten grünlichblauen Chromlackes halber für die Wollfärberei wichtig geworden sind. Der in der Folge immer mehr erkannte auxochrome Wert der Aminogruppe für die Schönheit der Färbungen solcher Anthrachinonderivate kommt zu lebhaftem Ausdruck in denjenigen Farbstoffen, welche, aus Dioxyanthrachinonen wie Anthrarufin und Chrysazin erzeugt, als die ersten Säurefarbstoffe der Anthrachinonreihe (zugleich Beizenfarbstoffe) mit großer Lichtechtheit eine ungewöhnliche Leuchtkraft der Farbe (violett, blau und grün) vereinen. Zu ihnen gehört das Alizarinsaphirol B,

H_2N, OH, $-SO_3H$, HO_3S-, CO, CO, HO, NH_2 ,

welches, als 1,5-Diamino-4,8-dioxyanthrachinon-3,7-disulfonsäure, aus Anthrarufin durch Sulfonieren, Nitrieren und Reduzieren entsteht:

OH, CO, CO, HO → OH, CO, $-SO_3H$, HO_3S-, CO, HO →

Anthrarufin — Anthrarufindisulfonsäure

O_2N, OH, CO, $-SO_3H$, HO_3S-, CO, HO, NO_2 → H_2N, OH, CO, $-SO_3H$, HO_3S-, CO, HO, NH_2 .

Dinitroanthrarufindisulfonsäure — Diaminoanthrarufindisulfonsäure (Farbstoffsäure des Alizarinsaphirol B)

Es färbt Wolle im sauren Bade in reinblauen Tönen von außerordentlicher Klarheit und Lichtechtheit und erzeugt auf chromierter Wolle grünlichblaue, sehr licht- und walkechte Färbungen.

Die Beobachtung, daß die bei den vorbesprochenen Farbstoffen bemerkbare Verschiebung der Farbnuance nach Blau durch Einführung der Aminogruppe in verstärktem Maße eintritt, wenn letztere durch Alkyle oder vielmehr durch Aryle substituiert ist, hat dazu geführt, derartige Farbstoffe durch Erhitzen von Oxyanthrachinonen mit aromatischen Aminen unter Zusatz von Kondensationsmitteln, insbesondere Borsäure, synthetisch herzustellen. Glatter erfolgt der Ersatz von Hydroxyl durch Aminreste, wenn man von den Reduktionsprodukten der Oxyanthrachinone ausgeht. Die Reaktion führt alsdann zu Leukoprodukten von Farbstoffen, welche schon durch den Luftsauerstoff zu Farbstoffen oxydiert werden. Zur Einführung der Arylaminogruppe wird namentlich p-Toluidin verwendet.

Farbstoffe dieser Art sind das violettblaue beizenfärbende Alizarinirisol,

OH
CO
CO
$NH \cdot C_6H_3 <^{CH_3}_{SO_3H}$,

welches durch Einwirkung von p-Toluidin auf Chinizarin bzw. Leukochinizarin und Sulfonieren des Produktes entsteht, und das (Chrombeizen grün färbende) aus Alizarinbordeaux erzeugte Alizarinviridin,

$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN$ OH
CO
—OH
CO
$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN$.

III. Klasse: **Arylaminoanthrachinonfarbstoffe.**

Nicht nur Oxyanthrachinone, sondern auch andere, negative Substituenten wie Halogen, NO_2, SO_3H in α-Stellung enthaltende Anthrachinonderivate zeigen infolge des lockernden Einflusses der CO-Gruppen eine bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit, wenn Ammoniak oder primäre Amine auf sie einwirken.

In dieser Weise resultieren Farbstoffe wie

Alizarinblau GG,

$$\text{Anthrachinon mit } 1\text{-}NH_2,\ 2\text{-}Br,\ 4\text{-}NH\cdot C_6H_3<^{CH_3}_{SO_3H}$$

Sulfonsäure des 1-Amino-2-Brom-4-toluidoanthrachinons,

und

Alizarincyaningrün,

$$\text{Anthrachinon mit } 1,4\text{-}(NH\cdot C_6H_3<^{CH_3}_{SO_3H})_2 ,$$

Disulfonsäure des 1,4-Ditoluidoanthrachinons,

welche als echte, klare Töne liefernde Säurefarbstoffe in der Wollfärberei vielfache Verwendung finden.

IV. Klasse: **Dihydroanthrachinonazine.**

R. Bohn fand 1901, daß bei der Kalischmelze von 2-Aminoanthrachinon das wasserlösliche Kaliumsalz der Hydroverbindung eines Farbstoffes, Indanthren genannt, erzeugt wird, welcher beim Auflösen der Schmelze in Wasser unter Luftzutritt sich abscheidet. Der bei dieser Reaktion sich abspielende Vorgang läßt sich im Hinblick auf die zuweilen beobachtete Nebenbildung von Alizarin in der Weise deuten, daß man annimmt, es sei infolge gleichzeitiger reduzierender und oxydierender Wirkung der Alkalischmelze das Anthrachinonmolekül hydriert und in der 1-Stellung hydroxyliert worden, so daß 1-Oxy-2-aminoanthrahydrochinon entsteht, welches sich zu N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrahydrochinonazin (gleich hydriertes Indanthren) kondensiert:

$$\text{(2-Aminoanthrachinon; H in 1-Stellung, } NH_2) + H_2 + O \longrightarrow \text{(C(OH), C(OH), 1-OH, 2-}NH_2) ,$$

1,2-Oxyaminoanthrahydrochinon

$\longrightarrow 2\,H_2O +$

$\xrightarrow{+O_2} 2\,H_2O +$

Dihydroanthrahydrochinonazin

Dihydroanthrachinonazin (Indanthren)

Das Dihydroanthrahydrochinonazin befindet sich als wasserlösliches Kaliumsalz in der Schmelze. Durch vorsichtige Oxydation verwandelt es sich in die blaue, lösliche Alkalisalze bildende Verbindung

welche in der Färberei als blaue Küpe verwendet wird und durch Luftoxydation in Indanthren übergeht. Letzteres wird in konzentriert schwefelsaurer Lösung durch Chromsäure in Anthrachinonazin:

verwandelt, welches das merkwürdige Bestreben hat, unter den verschiedensten Verhältnissen durch Wasserstoffzufuhr wieder in Indanthren überzugehen.

Wird die Kalischmelze des 2-Aminoanthrachinons bei Temperaturen über 300° durchgeführt, so erhält man statt des blauen Indanthrens das gelbe Flavanthren, dessen Konstitution durch die Formel

wiedergegeben wird.

Ähnliche Farbstoffe werden aus Methylenaminoanthrachinonen (aus Formaldehyd und Aminoanthrachinonen) gewonnen. Hierher gehört das braunfärbende Fuscanthren.

Durch Erhitzen verschiedener Diaminoanthrachinone mit Kali erhält man echte graue indanthrenartige Farbstoffe, welche als Melanthrene in den Handel kommen.

Die vorbesprochenen Farbstoffe finden als Küpenfarbstoffe in der Echtfärberei der Baumwolle vielfache Anwendung.

Übungsbeispiel.

Indanthren:

Ausgangsmaterial: 50 g 2-Aminoanthrachinon.
Hilfsstoffe: 250 g Ätzkali,
10 g Kaliumnitrat.

Vorgang. Die Indanthrenbildung spielt sich ab nach den Gleichungen (vgl. auch oben):

1. $$2\,C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3\cdot NH_2 + 4\,KOH \longrightarrow$$

$$C_6H_4<\overset{\overset{OK}{|}}{C}\underset{\underset{OK}{|}}{C}>C_6H_2<^{NH}_{NH}>C_6H_2<\overset{\overset{OK}{|}}{C}\underset{\underset{OK}{|}}{C}>C_6H_4 + 4\,H_2O\,.$$

$$2.\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OK\\ |\\ C\\ |\\ C\\ |\\ OK\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}OK\\ |\\ C\\ |\\ C\\ |\\ OK\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_4 + 4KOH\,.$$

Darstellung. 250 g Ätzkali werden in einer im Anthracenbade hängenden Nickelschale mit wenig Wasser verflüssigt. Darauf wird die Schmelze allmählich auf 200° erhitzt und mit 10 g Kaliumnitrat vereinigt. Nunmehr werden 50 g gepulvertes 2-Aminoanthrachinon eingerührt. Die Temperatur wird bis auf 250° gesteigert und $^1/_2$ Stunde lang auf dieser Höhe erhalten. Die erkaltete Schmelze wird dann grob gepulvert, in Wasser gelöst und die Lösung aufgekocht. Der ausgeschiedene Farbstoff wird auf einem gehärteten Faltenfilter abfiltriert und ausgewaschen. Zur Reinigung werden 50 g Rohindanthrenpaste mit 5 l Wasser verdünnt und auf 60—70° erwärmt. Dann fügt man die Mischung von 100 g 25 $^0/_0$ iger Natronlauge und 750 g Natriumhydrosulfitlösung (D 1,074) hinzu und hält die Temperatur während 1 Stunde auf 60—70°. Der Farbstoff ist dann vollständig in Lösung gegangen. Nun wird gekühlt. Nach einigen Stunden scheidet sich das Natriumsalz der Hydroverbindung des Indanthrens in kupfrigen Nädelchen ab. Es wird auf dem Filter gesammelt, mit der obigen alkalischen Hydrosulfitlösung gewaschen und darauf in heißem Wasser gelöst. In diese Lösung wird Luft geleitet, bis alles Indanthren als metallglänzendes Pulver abgeschieden ist. Es wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Kupferglänzendes, kristallinisches, dunkelblaues Pulver, fast unlöslich in den meisten gebräuchlichen organischen Mitteln. Schwer löslich mit grünblauer Farbe in siedendem Anilin und Nitrobenzol. Etwas leichter löslich mit blauer Farbe in siedendem Chinolin, kristallisiert daraus in gekrümmten kupfrigen Nädelchen. Sublimiert bei starkem Erhitzen teilweise ohne zu schmelzen in gebogenen Nadeln. Unlöslich in Natronlauge und Salzsäure, löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Löslich in alkalischer Hydrosulfitlösung mit blauer Farbe.

Literatur: Bohn, Friedländer **6**, 412; **7**, 227; Scholl, Ber. **36**, 3410, 3427; **40**, 320, 326, 390, 395, 924, 933; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 677.

V. Klasse: **Benzanthronfarbstoffe.**

Wendet man nach Bally die Skraupsche Chinolinsynthese auf 2-Aminoanthrachinon an, so entsteht nicht das bei der pyrogenen Reduktion von Alizarinblau sich bildende Anthrachinonchinolin (I), sondern unter Mitwirkung eines zweiten Moleküls Glycerin und eines Carbonylsauerstoffes das Benzanthronchinolin (II); aus Anthrachinon entsteht das Benzanthron (III) selbst:

I II III

Werden diese Körper mit Ätzalkalien verschmolzen, so erhält man echte Küpenfarbstoffe, welche als Cyananthren bzw. Violanthren im Handel sind.

VI. Klasse: **Anthrachinonpyridonfarbstoffe.**

Eine neue Klasse von Küpenfarbstoffen leitet sich ab vom Anthrachinonpyridon:

Werden in letzteres, in p-Stellung zum Stickstoff, Arylaminogruppen eingeführt, so entstehen rote, grüne, blaue, braune unlösliche Farbstoffe, welche, durch partielle Reduktion in alkalische Lösung gebracht, zur Herstellung sehr echter Färbungen verwendet werden können. Als Algolrot, Algolgrün, Algolblau, Algolbraun befinden sich derartige Farbstoffe im Handel.

Das Algolrot entsteht dadurch, daß man 1-Bromanthrachinon mit Methylamin in Methyl-1-aminoanthrachinon verwandelt, dies acetyliert und zu N-Methylanthrachinonpyridon kondensiert. Letzteres

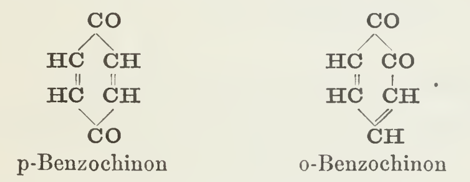
wird durch Bromieren in 4-Brom-N-methylanthrachinonpyridon verwandelt, und dieses mit 2-Aminoanthrachinon in Algolrot umgesetzt:

Br, CO, CO → NH·CH$_3$, CO, CO → CO, CH$_3$ N·CH$_3$, CO, CO →

CO, HC N·CH$_3$, C, CO → CO, HC N·CH$_3$, C, CO, Br → CO, HC N·CH$_3$, C, CO, NH—, CO, CO.

VII. Oxychinonfarbstoffe der Benzol- und Naphtalinreihe.

Die Chinone gehören zu den vorzüglichsten Chromogenen. Durch den Eintritt auxochromer Gruppen werden sie leicht in wirkliche Farbstoffe übergeführt. Die Erfahrungen, welche v. KOSTANECKI bei den ungesättigten Ketonen der allgemeinen Formel R·CO·CH=CH·R′ gemacht hat, in welchen neben der Carbonylgruppe auch die Äthylengruppe >C=C< als Chromophor funktioniert, veranlassen dazu, in den Chinonen auch jeder der beiden CH : CH-Gruppen die Funktion eines Chromophors zuzuerkennen, so daß ein Chinonmolekül als ein aus vier zusammenhängenden Chromophoren bestehendes Chromogen aufzufassen wäre:



p-Benzochinon o-Benzochinon

Da die Chinongruppe zu den säurebildenden Chromogenen gehört und einer eintretenden Hydroxylgruppe stark saure Eigenschaften verleiht, so tritt der Farbstoffcharakter bei den Oxychinonen klar zutage. Sämtliche Oxychinone sind farbig und bilden noch ausgeprägter farbige Salze. Der wahre Farbstoffcharakter kommt aber erst in den Verbindungen dieser Körper mit gewissen Metalloxyden zum Ausdruck. Sie zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, auf der Faser farbige, fest haftende Lacke zu bilden: sie sind Beizenfarbstoffe. Damit steht die eben wiedergegebene Auffassung von der Ursache der farbigen Erscheinung der Chinone in gutem Einklang. Während die gewöhnlichen beizenfärbenden Oxyketone die Tonerdebeize gelb färben, färben ungesättigte Oxyketone letztere orange, die Oxychinone aber rot. Die ungesättigten Oxyketone bilden so gewissermaßen eine Brücke zwischen den Oxyketonen und den Oxychinonfarbstoffen. Die Chinone enthalten die Chromophore der ungesättigten Ketone zweimal, welche, ringförmig miteinander verkettet, sich in ihrer Wirkung unterstützen können, so daß der-

jenige Effekt zustande kommt, welcher bei den Ausfärbungen mit Oxychinonen wahrgenommen wird.

Die Eigenschaft der Beizfärbung kommt allen denjenigen Oxychinonen zu, welche mindestens eine Hydroxylgruppe in benachbarter Stellung zum Chinonsauerstoff enthalten. Von praktischer Bedeutung als Farbstoffe sind jedoch nur diejenigen, welche noch eine zweite Hydroxylgruppe orthoständig zu der eben erwähnten tragen.

Dieser Umstand, verbunden mit dem schwachen Färbevermögen, welches den Oxychinonen der Benzolreihe eigen ist, und die Schwierigkeit, derartig konstituierte Verbindungen aus technisch leicht zugänglichen Substanzen herzustellen, sind der Grund, weshalb nur ein Farbstoff dieser Klasse zu praktischer Bedeutung gelangt ist, nämlich das 1,2-Dioxy-α-naphtochinon oder Naphtazarin, welches in der Form seiner Bisulfitverbindung das Alizarinschwarz S des Handels bildet.

Übungsbeispiele.

1. Naphtazarin:

O
HO—
HO O

Ausgangsmaterial: 20 g 1,5-Dinitronaphtalin.

Hilfsstoffe: 400 g Schwefelsäuremonohydrat,
100 g Oleum von 40 %,
10 g Schwefelblumen.

Vorgang. Die Bildung von Naphtazarin aus 1,5-Dinitronaphtalin läßt sich an Hand der nachstehenden Formeln etwa in folgender Weise verdeutlichen:

NO_2 — O_2N — I
N·OH — O= — HO·N O — II
NO — HO— — ON OH — III

NH — O= — HN O — IV
NH — HO— — H_2N O — V
O — HO— — HO O — VI

Zunächst entsteht aus dem Dinitronaphtalin (I) infolge der umlagernden Wirkung der rauchenden Schwefelsäure das isomere Di-Chinon-

Dioxim (II) = Dioxydinitrosonaphtalin (III), welches unter dem Einfluß der reduzierenden Wirkung von Schwefelsesquioxyd, S_2O_3 (welches durch Lösen von Schwefel in rauchender Schwefelsäure entsteht) in das entsprechende Dinaphtochinonimin (IV) und weiterhin in das 1,2-Aminooxy-5,8-Naphtochinonimin (V) übergeht. Dieses wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Naphtazarin (VI) umgewandelt.

Darstellung. Ein WITTscher Kolben (1 l) wird mit 400 g Schwefelsäuremonohydrat beschickt. Unter Rühren werden 20 g fein gepulvertes 1,5-Dinitronaphtalin darin zur Lösung bzw. Suspension gebracht. Inzwischen ist durch Lösen von 10 g Schwefelblumen in 100 g Oleum von 40% eine blaue Schwefelsesquioxydlösung bereitet worden, welche unmittelbar nach ihrer Fertigstellung der ersten Lösung portionsweise unter fortgesetztem Rühren und unter Innehaltung einer zwischen 30° und 45° liegenden Temperatur hinzugefügt wird. Die Reaktion (Bildung des 1,2-Aminooxy-α-Naphtochinonimins) ist gut verlaufen, wenn sich eine Probe der dunkelorangeroten Lösung in Wasser vollständig mit blauer Farbe löst. Die Schmelze wird nunmehr in 1 kg gehacktes Eis eingerührt. Dann wird noch eine solche Menge Wasser hinzugefügt, daß eine rein blaue Lösung entsteht. Letztere wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und in einer Porzellanschale so lange erhitzt, bis die Farbe in Braunrot umgeschlagen ist. In der erkalteten Lösung findet sich das Naphtazarin in braunroten kristallinischen Flocken ausgeschieden. Es wird abfiltriert, ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Eisessig, in welchem es sich mit gelbroter Farbe in der Hitze löst, erhält man es in prismatischen, braunroten, glänzenden Kristallen.

Eigenschaften. Braunrotes Pulver, in kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen mit rotbrauner Farbe löslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter, in Natronlauge mit blauer Farbe löslich.

Literatur: ROUSSIN, J. pr. Ch. **84**, 181; SCHUNCK und MARCHLEWSKI, Ber. **27**, 3462; ZINCKE und SCHMIDT, Ann. **286**, 27; WILL, Ber. **28**, 1456, 2234.

2. Alizarinschwarz S:

HO SO$_3$Na

HO— [Naphtalinring]

HO HO SO$_3$Na

Ausgangsmaterial: 10 g Naphtazarin,
30 g Natriumbisulfitlösung.

Vorgang. Naphtazarin vereinigt sich mit 2 Mol. Natriumbisulfit zu einer wasserlöslichen Doppelverbindung, welche eine bequeme

Anwendungsform des Naphtazarins in Verbindung mit Chromhydroxyd zur Herstellung grauer und schwarzer Töne im Kattundruck und in der Wollfärberei darbietet:

$$C_{10}H_4O_2(OH)_2 + 2\,NaHSO_3 \longrightarrow C_{10}H_4(OH)_2[C(OH)(SO_3Na)]_2 \ .$$

Darstellung. 10 g feuchtes Naphtazarin (s. o. Naphtazarindarstellung) werden mit 90 ccm Wasser zu einer etwa $10\,^0/_0$igen Paste verrieben, mit 30 g käuflicher Natriumbisulfitlösung gemischt und während 12 Stunden bei 50^0 verrührt. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird filtriert und aus dem Filtrat die Bisulfitverbindung durch Zugabe gesättigter Kochsalzlösung ausgeschieden. Der braunflockige Niederschlag wird abfiltriert, mit Kochsalzlösung ausgewaschen und mit Wasser zu einer $20\,^0/_0$igen Paste verrieben.

Eigenschaften. Schwarzbraune Paste, in Wasser unlöslich in der Kälte, beim Kochen löslich mit brauner Farbe. Löst sich in Natronlauge mit blauer Farbe. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung einen dunkelflockigen Niederschlag, beim Erwärmen entwickelt sich Schwefeldioxyd.

Literatur: Friedländer **1**, 570; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 521.

VIII. Parachinoniminfarbstoffe.

(Indamine, Indoaniline und Indophenole.)

Die Farbstoffe dieser Klasse leiten sich ab von den einfachsten Typen:

$HN{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2$ (Indamin),

$O{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2$ (Indoanilin) und

$O{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}OH$ (Indophenol).

Die Unterscheidung zwischen Indoanilin und Indophenol wird jedoch nicht streng durchgeführt, so daß man auch die Verbindungen vom Typus des Indoanilins gewöhnlich als Indophenole bezeichnet. Als Abkömmlinge des Chinon-Mono- und -Diimins ($O{=}C_6H_4{=}NH$ und $HN{=}C_6H_4{=}NH$) sind alle diese Farbstoffe wenig beständig, vor allem gegen Mineralsäuren, durch die sie leicht in die zugehörigen Chinone und p-Diamine bzw. p-Aminophenole gespalten werden, z. B.:

$$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}N{=}C_6H_4{=}O + H_2O \longrightarrow$$
$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + O{=}C_6H_4{=}O\,.$$

Eine derartige Spaltung durch Säuren tritt vielfach schon in der Kälte ein; selbst gegen Alkalien sind die alphylierten Indamine und Indoaniline nicht durchaus beständig, sondern lassen sich, eventuell beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, unter Abspaltung von Alphylaminen in Indophenole überführen:

$$Cl(CH_3)_2N{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow$$
$$O{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow O{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4{-}OH\,.$$

Eben jene Unbeständigkeit der Chinoniminderivate, die auch ihre Darstellung oder wenigstens ihre Isolierung in reinem Zustande in vielen Fällen erschwert, ist die Ursache, warum diese durch einen schönen blauen bis grünen Farbenton ausgezeichneten Verbindungen bisher nur in untergeordnetem Maße eine unmittelbare Verwendung in der Färbereitechnik gefunden haben. Größere Bedeutung besitzen sie als Zwischenprodukte für die Darstellung von Azinen, Oxazinen, Thiazinen, Schwefel- und anderen Farbstoffen, da sie einerseits eine

außerordentlich große Reaktionsfähigkeit gegenüber Aminen, Thiosulfaten usw. aufweisen und andererseits leicht zu Diphenylaminderivaten reduzierbar sind. Für die technische Darstellung kommen hauptsächlich zwei Methoden in Betracht:

a) Oxydation eines p-Diamins (oder p-Aminophenols) mit wenigstens einer primären Aminogruppe in Gegenwart eines Amins oder Phenols mit freier p-Stellung:

1. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + 2\,O + HCl \longrightarrow$

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl$, Bindschedlers Grün, ein Indamin.

2. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + \alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot OH + 2\,O \longrightarrow$

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}C_{10}H_6{=}O$, α-Naphtolblau, ein Indoanilin.

3. $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot OH + 2\,O \longrightarrow$

$HO \cdot C_6H_4 \cdot N{=}C_6H_4{=}O$, das „einfachste Indophenol".

Besonders im letzteren Falle (3) bedarf es einer möglichst weitgehenden Abkühlung der Reaktionsflüssigkeit unter 0°, da sonst die Ausbeuten an Indophenol sehr gering sind.

b) Einwirkung der p-Nitrosoverbindung eines sekundären oder tertiären Amins oder eines Phenols auf ein Amin oder Phenol mit freier p-Stellung, z. B.:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO + H_2N{-}C_6H_3{\begin{smallmatrix} CH_3 \\ NH_2 \end{smallmatrix}} \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{=}C_6H_2{\begin{smallmatrix} CH_3 \\ H_2N \end{smallmatrix}}{=}NH$$, Toluylenblau.

Scheinbar gestaltet sich die unter b) genannte Synthese einfacher, da es der Anwendung eines besonderen Oxydationsmittels nicht bedarf. Tatsächlich aber verlaufen die Kondensationen mit p-Nitrosoverbindungen in zahlreichen Fällen nicht glatt, sondern es entstehen große Mengen von Nebenprodukten, und man ist daher gezwungen, sich der unter a) erwähnten Methode, die von p-Diaminen oder p-Aminophenolen ausgeht, zu bedienen. Die p-Diamine erhält man entweder durch Reduktion von p-Nitro- und p-Nitrosoverbindungen oder durch reduktive Spaltung von p-Aminoazofarbstoffen (siehe die Synthese des Safranins S. 246). Ein sehr bequem zugängliches Ausgangsmaterial ist das p-Nitrosodimethylanilin, das aus Dimethylanilin und Nitrit in stark saurer Lösung entsteht nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_5 + 2\,HCl + NaNO_2 \longrightarrow H_2O + NaCl + HCl \cdot (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO,$$

oder chinoid geschrieben: $Cl \cdot (CH_3)_2N{=}C_6H_4{=}N \cdot OH$.

Im Gegensatz zur Nitrierung, bei der die Nitrogruppe sowohl in m- als auch in p-Stellung eintritt, erfolgt die Nitrosierung des Dimethylanilins ausschließlich in p-Stellung. Die oben angedeutete chinoide Konstitution schreibt man dem Nitrosodimethylanilinchlorhydrat zu im Hinblick auf seine intensive Gelbfärbung. Wegen seiner Zersetzlichkeit ist bei der Reduktion desselben zum p-Aminodimethylanilin:

$$Cl \cdot (CH_3)_2N{=}C_6H_4{=}N \cdot OH + 4H \longrightarrow HCl \cdot (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

mit einiger Vorsicht zu verfahren, d. h. es empfiehlt sich, dieselbe vor allem bei nicht zu hohen Temperaturen auszuführen, um Nebenreaktionen (Spaltungen usw.) zu vermeiden. Das p-Aminodimethylanilin (= as. Dimethyl-p-Phenylendiamin) wird dabei als ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat erhalten. Die gemeinsame Oxydation der p-Diamine und Amine zu Indaminen, gemäß Methode a) 1., führt man, wegen der schon erwähnten außerordentlichen Empfindlichkeit der Farbstoffe gegen Säuren, regelmäßig in neutralen oder nur schwach sauren Medien (z. B. Essigsäure) aus. Hierbei spielen gewisse Metallsalze, wie z. B. das Chlorzink ($ZnCl_2$), eine bemerkenswerte Rolle. Obschon nämlich das Chlorzink neutral reagiert, ist es doch imstande, gleichsam wie nascierende Salzsäure zu reagieren (s. Methylenblau), d. h. die zur Ausführung der Oxydationsprozesse erforderliche Salzsäure abzugeben, etwa im Sinne der Gleichung:

$$Na_2Cr_2O_7 + ZnCl_2 + 4H_2O \longrightarrow 2NaCl + 2Cr(OH)_3 + Zn(OH)_2 + O_3 .$$

Ohne die Gegenwart von Chlorzink würde die Reaktion der Flüssigkeit alsbald alkalisch werden:

$$Na_2Cr_2O_7 + 4H_2O \longrightarrow 2NaOH + 2Cr(OH)_3 + O_3$$

und damit das Bichromat seine Wirksamkeit als Oxydationsmittel einbüßen.

Umgekehrt aber wird man bei der Darstellung von Indophenolen aus p-Diaminen und Phenolen bzw. Naphtolen [s. Methode a) 2] zweckmäßig in alkalischer Lösung arbeiten und verwendet daher auch statt der Bichromate solche Oxydationsmittel, die in alkalischer Lösung wirksam sind, wie z. B. unterchlorigsaures Natron (NaOCl) oder rotes Blutlaugensalz (K_3FeCy_6). Enthält im letzteren Falle die Reaktionsflüssigkeit Metallsalze, die durch Alkali zersetzt werden, wie z. B. Chlorzink, so müssen dieselben vor der Zugabe der alkalischen Phenol-(Naphtol-)lösung entfernt werden, da anderenfalls eine Fällung des Phenols (Naphtols) eintritt nach der Gleichung:

$$2C_{10}H_7 \cdot ONa + ZnCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2C_{10}H_7 \cdot OH + Zn(OH)_2 + 2NaCl .$$

Den Verlauf der Farbstoffbildung aus p-Aminodimethylanilin und α-Naphtol hat man sich etwa folgendermaßen zu denken: Durch das Oxydationsmittel wird das p-Aminodimethylanilin zu einem labilen, d. h. äußerst reaktionsfähigen Zwischenprodukt oxydiert:

$$(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + O \longrightarrow$$
$$HO \cdot (CH_3)_2N{=}C_6H_4{=}NH \text{ (Base von Wursters Rot),}$$

das im *statu nascendi* sofort mit dem α-Naphtol reagiert unter Bildung zunächst eines Leukoindo-Anilins bzw. -Phenols:

$$HO \cdot (CH_3)_2N{=}C_6H_4{=}NH + \alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot OH \longrightarrow$$
$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH,$$

das aber gleichfalls gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich ist und daher unmittelbar in das Indoanilin (Indophenol) übergeht. Der typische innere Mechanismus bei der Indoanilinbildung (ganz ähnlich verhält es sich bei der Indaminbildung) ist also der, daß ein p-Diamin sich zum Chinondiimin oxydiert, alsdann die Elemente eines Phenols addiert und dadurch in ein aryliertes p-Diamin übergeht, das sich nunmehr mit großer Leichtigkeit wieder zum Diimin oxydiert.

Die besprochenen Vorgänge lassen sich z. B.

α) für die Entstehung eines Indamins,

β) für die Entstehung eines Indophenols in folgender Weise schematisch darstellen:

α) p-Diamin + O ⟶ p-Diimin,
p-Diimin + HX ⟶ aryliertes p-Diamin,
aryliertes p-Diamin + O ⟶ aryliertes p-Diimin = Indamin.

β) p-Aminophenol + O ⟶ p-Chinonmonoimin.
p-Chinonmonoimin + HX ⟶ aryliertes p-Aminophenol,
aryliertes p-Aminophenol + O ⟶ aryliertes p-Chinonmonoimin = Indophenol.

Bei der unten beschriebenen α-Naphtolblausynthese (gemäß Schema α) bedeutet HX das Molekül des α-Naphtols, also X den Rest $-C_{10}H_6 \cdot OH$, der sich an den Stickstoff der durch Oxydation entstandenen Gruppe $=NH$ des Diimins addiert, die dadurch in $-NHX$ übergeht, während das H an den p-ständigen Stickstoff der Gruppe $=N(CH_3)_2OH$ wandert, die gleichfalls dadurch in den einwertigen Rest $-N(CH_3)_2$ umgewandelt wird, entsprechend dem Formelbild:

$$\begin{matrix} NH \\ \| \\ C_6H_4 \\ \| \\ N(CH_3)_2 \cdot OH \end{matrix} \;+\; \begin{matrix} C_{10}H_6 \cdot OH \\ | \\ H \end{matrix} \;\longrightarrow\; \begin{matrix} NH{-}C_{10}H_6 \cdot OH \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ N(CH_3)_2 \end{matrix} \;+ H_2O\,.$$

Die Indamin-, Indoanilin- und Indophenolsynthesen beruhen also, wie man sieht, einerseits auf der Oxydationsfähigkeit der (ev. alkylierten) p-Diamine zu Chinondiiminen (bzw. der p-Aminophenole zu Chinonmonoiminen) und andererseits auf der Additionsfähigkeit der so entstandenen Chinonimine, wobei von neuem p-Diamine bzw. p-Aminophenole entstehen, und wobei das X des obigen Schemas den Rest eines Phenols (Naphtols), z. B. $-C_{10}H_6 \cdot OH$, oder eines Amins, z. B. $-C_6H_4 \cdot NH_2$ oder $-C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, bedeuten kann. Eine sehr wesentliche Erweiterung dieses Schemas werden wir bei den Azinen, Oxazinen und Thiazinen kennen lernen. Die Zugabe des Oxydationsmittels erfolgt in der Regel allmählich. Von Wichtigkeit ist auch hierbei die Feststellung des Endpunktes der Reaktion, der erreicht ist, wenn der Auslauf einer Tüpfelprobe auf Zusatz des Oxydationsmittels keine normale Farbstoffbildung mehr erkennen läßt, wodurch angezeigt wird, daß eine der beiden Farbstoffkomponenten verbraucht ist.

Übungsbeispiel.

a) Salzsaures Nitrosodimethylanilin.

Ausgangsmaterial: 100 g Dimethylanilin.
Hilfsstoffe: 200 g konzentrierte HCl (D 1,19), Eis, 60 g $NaNO_2$ 100 $^0/_0$ ig, Alkohol.

Darstellung. 100 g Dimethylanilin werden mit 200 g konzentrierter HCl (D 1,19) und 500 g Wasser gemischt. In die auf $+5^0$ gekühlte Mischung läßt man langsam unter Rühren eine Lösung von 60 g Nitrit in 200 g Wasser fließen, wobei man die Mündung des Tropftrichters unter die Flüssigkeit eintauchen läßt. Die Lösung färbt sich orange und scheidet alsbald gelbe Nadeln in zunehmender Menge ab. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit dem Pistill festgestampft, alsdann zur Entfernung der anhängenden Mutterlauge zunächst mit etwas Wasser, darauf mit etwa 50 bis 100 ccm Alkohol gedeckt und schließlich bei gewöhnlicher Temperatur auf Tontellern getrocknet.

b) α-Naphtolblau.

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}C_{10}H_6{=}O$ oder $(CH_3)_2N-\langle C_6H_4 \rangle-N{=}\langle C_{10}H_6 \rangle{=}O$.

Ausgangsmaterial: 18,6 g salzsaures Nitrosodimethylanilin, 14,4 g α-Naphtol.

Hilfsstoffe: Zinkstaub, konzentrierte HCl, Natronhydrat, calcinierte Soda, Lösung von unterchlorigsaurem Natron.

Darstellung. 18,6 g salzsaures Nitrosodimethylanilin werden in $1^1/_2$ l Wasser gelöst und durch abwechselnde Zugabe von HCl und Zn-Staub (ca. 50 g) unter Rühren reduziert. Die von überschüssigem Zink filtrierte Lösung wird mit calcinierter Soda versetzt, bis alles Zink als $ZnCO_3$ ausgefällt ist. Das zinkfreie Filtrat wird mit der Lösung von 14,4 g α-Naphtol und 5 g Natronhydrat in 250 ccm Wasser vereinigt. Trübt sich hierbei die Flüssigkeit (durch Ausscheidung von Zinkhydroxyd und α-Naphtol), so hat man noch so viel konzentrierte Natronlauge hinzuzufügen, daß klare Lösung eintritt, worauf man zu der auf 0^0 bis $+ 2^0$ abgekühlten Lösung unter Rühren eine wäßrige Lösung von unterchlorigsaurem Natron so lange tropfenweise zufließen läßt, bis der Auslauf einer Tüpfelprobe auf Filtrierpapier durch NaOCl-Lösung nicht mehr gebläut wird. Man filtriert den ausgeschiedenen Farbstoff ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf Ton.

Eigenschaften. Das Indophenol ist ein braunes oder bronzeglänzendes kristallinisches Pulver; in Wasser ist es nicht, dagegen in Alkohol löslich. Es löst sich auch in verdünnter Säure mit gelber Farbe. Die Lösung zersetzt sich aber schnell unter Bildung von p-Aminodimethylanilin und α-Naphtochinon. Der Farbstoff läßt sich in alkalischer Lösung durch Glukose reduzieren zur Leukoverbindung $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, die sich in Alkali leicht löst. Von dieser Eigenschaft macht man beim Färben mit α-Naphtolblau Gebrauch, da der Farbstoff sich mit Indigo zusammen und in der gleichen Weise wie dieser verküpen läßt.

IX. Azinfarbstoffe.

Charakteristisch für alle Azine ist das Vorhandensein der beiden ausgezeichneten Stickstoffatome, die in einem Pyrazinring (I)

N
CH CH
CH CH
N
I

N
N
II

N
N
III

zu einer chromophoren Gruppe vereinigt sind. Gerade durch dieses ringförmige Chromophor, das für die Beständigkeit der Azinfarbstoffe von der größten Bedeutung ist, unterscheiden sich die Azine sehr wesentlich von den zersetzlichen Indaminen und Indophenolen. Eine große Mannigfaltigkeit ist möglich bezüglich der aromatischen Kerne, die durch Verschmelzung mit dem Pyrazinring das Chromogen bilden, aus dem durch den weiteren Eintritt auxochromer Gruppen erst der eigentliche Azinfarbstoff hervorgeht. Für die technische Darstellung kommen vor allem der Benzol- und Naphtalin-, sowie neuerdings auch der Anthracen-Kern in Betracht (s. Indanthren, S. 225 ff.), während der Phenanthrenkern bisher nur von untergeordneter Bedeutung geblieben ist. Je nach der Zusammensetzung unterscheidet man Diphenazine (II), Phenonaphtazine (III) = Naphtophenazine, Dinaphtazine (IV), Phenanthrophenazine (V) usw.

N
N
IV

N
N
V

Für den Farbstoffcharakter der Azine von Bedeutung sind einerseits die Substituenten, die in die aromatischen Kerne eintreten, vor allem also die auxochromen Gruppen $-OH$, $-NH_2$, $-NH \cdot C_2H_5$, $-N(CH_3)_2$, $-NH \cdot C_6H_5$ usw., wobei wiederum deren Stellung von großem Einfluß ist, andererseits die Alkyle, die an einem der sogenannten

„mittleren“ oder „Azinstickstoffe“ hängen, welch letzterer dabei als 5-wertiges Element fungiert, während der andere 3-wertig bleibt.

Die so entstehenden Basen werden als Azoniumbasen, und ihre Salze, z. B. das Chlorhydrat

$$H_2N-C_6H_3{<}{N \atop N(Cl)(Aryl)}{>}C_6H_3-NH_2 ,$$

dementsprechend als meso-Aryl-Diphenazoniumchloride bezeichnet. Gewisse Konfigurationen haben besondere Namen erhalten. So werden bezeichnet: Die Mono- und Diaminophenazine als Eurhodine (VI), die Mono- und Dioxyphenazine als Eurhodole (VII), die Aminonaphtophenazine als Rosinduline (VIII), die isomeren Naphtoaminophenazine als Isorosinduline (IX), die ms-Alkyl-(Aryl-)diaminophenazoniumverbindungen als Safranine (X), die entsprechenden Dioxyverbindungen als Safranole (XI), die ms-Alkyl-(Aryl-)monoaminodiphenazoniumverbindungen als Aposafranine (XII), die entsprechenden Monooxyverbindungen als Safraninone (XIII), die substituierten ms-Alkyl-(Aryl-)Tri- und Tetraaminodiphenazoniumverbindungen als Induline (XIV) usw.

$$C_6H_4{<}{N \atop N}{>}C_6H_3-NH_2 \quad \text{VI}$$

$$HO-C_6H_3{<}{N \atop N}{>}C_6H_3-OH \quad \text{VII}$$

$$H_2N-C_{10}H_5{<}{N \atop N}{>}C_6H_4 \quad \text{VIII}$$

$$C_{10}H_6{<}{N \atop N}{>}C_6H_3-NH_2 \quad \text{IX}$$

$$H_2N-C_6H_3{<}{N \atop N(Cl)(Aryl)}{>}C_6H_3-NH_2 \quad \text{X}$$

$$HO-C_6H_3{<}{N \atop N(Cl)(Aryl)}{>}C_6H_3-OH \quad \text{XI}$$

$$H_2N-C_6H_3{<}{N \atop N(Cl)(Aryl)}{>}C_6H_4 \quad \text{XII}$$

$$HO-C_6H_3{<}{N \atop N(Cl)(Aryl)}{>}C_6H_4 \quad \text{XIII}$$

$${Aryl\cdot NH \atop Aryl\cdot NH}{>}C_6H_2{<}{N \atop N(Cl)(Aryl)}{>}C_6H_2{<}{NH\cdot Aryl \atop NH\cdot Aryl} . \quad \text{XIV}$$

Das aus dem Ausgangsmaterial Aminoazotoluol und Anilin entstehende Safranin (siehe unten) wäre demgemäß ein ms-Phenyl-diamino-ditolazoniumchlorid.

Für die technische Darstellung der Azine stehen mehrere Methoden zur Verfügung, die sich als Methoden der reinen Kondensation und der oxydativen Kondensation unterscheiden lassen. Erstere spielen eine sehr untergeordnete Rolle, während die Oxydationssynthese gerade auf dem Gebiet der Azine von der größten Bedeutung ist.

1. Die einfache oder reine Kondensation (d. h. Kondensation ohne gleichzeitige Oxydation) findet statt bei der Darstellung der auch „Chinoxaline“ genannten Produkte aus o-Chinonen und o-Diaminen. So z. B. entsteht aus Phenanthrenchinon und o-Aminodiphenylaminchlorhydrat das „Flavindulin“ genannte ms-Phenyl-Phenanthrophenazoniumchlorid sehr einfach und leicht auf folgende Weise:

CO, CO + H_2N-, H_2N- (Cl C_6H_5) ⟶ C, N, C, N (Cl C_6H_5). Flavindulin.

Es bedarf zur glatten Durchführung der Synthese nur der Anwendung eines Lösungsmittels für das Phenanthrenchinon, als welches z. B. Eisessig sehr geeignet ist.

Von der oxydativen Kondensation, bei welcher der charakteristische Pyrazinring aus den bei der Farbstoffbildung beteiligten Komponenten sozusagen stückweise aufgebaut wird und die sehr mannigfaltig gestaltet werden kann, macht man z. B. Gebrauch für die Synthese des „Safranin T“ genannten Azinfarbstoffes, der aus einem Molekül p-Toluylendiamin, einem Molekül o-Toluidin und einem Molekül Anilin erhalten wird. Bei diesen auf oxydativer Kondensation beruhenden Synthesen spielen eine sehr wichtige Rolle als Zwischenkörper die Indamine, über deren Darstellung bereits auf Seite 235 ff. das Nähere angegeben ist. Der Übergang der Indamine in Azine ist nun dadurch ermöglicht, daß die Indamine als Chinondiiminderivate die schon früher erwähnte außerordentlich wichtige Eigenschaft der Additionsfähigkeit gegenüber primären aromatischen Aminen aufweisen. Dadurch entstehen Arylidoleukoindamine, und zwar, wie man wohl annehmen darf, durch Vermittlung sehr labiler Zwischenkörper. Diese kommen höchst wahrscheinlich dadurch zustande, daß — in gleicher Weise wie bei der Entstehung von Leukoindaminen durch Addition von HX an die einfachen Diimine (siehe Indamine) — sich von den beiden Spaltstücken des primären aromatischen Amins H·Y der Rest Y an das mittlere Stickstoffatom

des Diimins anlagert, während der Wasserstoff zu dem p-ständigen äußeren Stickstoff wandert, z. B. gemäß folgender Formulierung:

$$\underset{H_3C}{H_2N}-C_6H_3-N=\underset{CH_3}{C_6H_3}=NH + \underbrace{C_6H_5\cdot NH - H}_{HY} \longrightarrow \underset{H_3C}{H_2N}-C_6H_3-\underset{\underbrace{NH\cdot C_6H_5}_{Y}}{N}-\underset{CH_3}{C_6H_3}-NH_2 .$$

Der so entstehende Zwischenkörper (rechts vom Pfeil) ist, wie man sieht, ein Derivat des Hydrazobenzols und erleidet unter den besonderen Bedingungen, wie sie bei der Safraninbildung einzuhalten sind, vielleicht im *statu nascendi*, die sogenannte o-Semidin-Umlagerung, d. h. der Rest Y (= —$NH\cdot C_6H_5$) wandert alsbald in den aromatischen Kern und zwar in o-Stellung zum mittleren Stickstoff. Auf diese Weise bildet sich ein Abkömmling des o-Aminodiphenylamins, der gleichzeitig auch p-Diamin, also Triamin, ist, und als Leukoindamin sich leicht zum Indamin oxydiert:

H_3C, H_2N, N, NH, C_6H_5, CH_3, NH_2 → H_3C, H_2N, NH, NH, C_6H_5, CH_3, NH_2 →

Hydrazokörper — Leukoindamin (Triamin)

H_3C, HN, N, NH, C_6H_5, CH_3, NH_2 oder H_3C, H_2N, N, N, C_6H_5, CH_3, NH_2.

p-Chinondiimin — Indamine — o-Chinondiimin

Dieses Indamin existiert wahrscheinlich in zwei isomeren Formen, als Parachinondiimin (s. o.) und als Orthochinondiimin (s. o.). Im Molekül des letzteren vollzieht sich nunmehr eine Umlagerung, d. h. intramolekulare Addition, die vollkommen analog ist den bisher betrachteten Anlagerungen der Moleküle HX und HY an die entsprechenden Chinonimine. Hierbei wandert, wie aus der Formel

$$\begin{matrix}H_3C\\H_2N\end{matrix}\!>C_6H_2\!<\!\begin{matrix}N\\ \| \\ N-C_6H_5\end{matrix} \quad H^*-C_6H_2\!<\!\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}$$

o-Chinonimin

ersichtlich ist, der mit * versehene Wasserstoff an den mittleren Stickstoff des Indamins, während der mit jenem Wasserstoff verbundene aromatische Rest

$$\gtrdot C_6H_2 < \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}$$

sich an das andere doppelt gebundene Stickstoffatom anlagert. Durch diesen Ringschluß entsteht das Leukosafranin

$$\begin{array}{l} H_3C \\ H_2N \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{c} NH \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}$$

und durch weitere Oxydation das Endprodukt, das ms-Phenyldiaminoditolazoniumchlorid. Man kann also die Synthese des Safranins aus je einem Molekül p-Toluylendiamin, o-Toluidin und Anilin in der folgenden schematischen Weise zusammenfassend darstellen:

1. p-Diamin (I) + O ⟶ p-Diimin (II):

$$\underset{\text{I}}{\begin{array}{l} H_3C \\ H_2N \end{array} > C_6H_3 - NH_2} + O \longrightarrow \underset{\text{II}}{\begin{array}{l} H_3C \\ HN \end{array} \geqslant C_6H_3 = NH} .$$

2. p-Diimin (II) + HX ⟶ p-Diamin (III):

$$\underset{\text{II}}{\begin{array}{l} H_3C \\ HN \end{array} \geqslant C_6H_3 = NH} + \underset{\text{HX}}{H - C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}} \longrightarrow \underset{\text{III}}{\begin{array}{l} H_3C \\ H_2N \end{array} > C_6H_3 - NH - C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}} .$$

3. p-Diamin (III) + O ⟶ p-Diimin (IV):

$$\underset{\text{III}}{\begin{array}{l} H_3C \\ H_2N \end{array} > C_6H_3 - NH - C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}} + O \longrightarrow \underset{\text{IV}}{\begin{array}{l} H_3C \\ HN \end{array} \geqslant C_6H_3 = N - C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}} .$$

4. p-Diimin (IV) + HY ⟶ p-Diamin (V):

$$\underset{\text{IV + HY}}{\begin{array}{l} H_3C \\ HN \end{array} \geqslant C_6H_3 = N - C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array} + H - NH - C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{V}}{\begin{array}{l} H_3C \\ H_2N \end{array} > C_6H_3 - \begin{array}{c} N \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} - C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}} .$$

5. Wanderung des Restes Y ($-NH \cdot C_6H_5$) vom Stickstoff in den Kern (o-Semidin-Umlagerung), Bildung des o,p-Diamins (VI):

$$\underset{\text{V}}{\begin{array}{l} H_3C \\ H_2N \end{array} > C_6H_3 - \begin{array}{c} N \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} - C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}} \longrightarrow \underset{\text{VI}}{\begin{array}{l} H_3C \\ H_2N \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{c} NH \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} > C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}} .$$

6. o-Diamin (VI) + O ⟶ o-Diimin (VII):

$$\underset{\text{VI}}{\begin{array}{l} H_3C \\ H_2N \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{c} NH \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} > C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}} + O \longrightarrow \underset{\text{VII}}{\begin{array}{l} H_3C \\ H_2N \end{array} > C_6H_2 \lll \begin{array}{c} N \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{array} > C_6H_3 < \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}} .$$

7. o-Diimin (VII) + HZ (intramolekular) ⟶ o-Diamin (VIII):

$$\underset{\text{VII}}{\begin{matrix}H_3C\\H_2N\end{matrix}\!>C_6H_2\!\lessdot\!\begin{matrix}N\\N\\|\\C_6H_5\end{matrix}\!\!\searrow C_6H_3<\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{VIII}}{\begin{matrix}H_3C\\H_2N\end{matrix}\!>C_6H_2<\begin{matrix}NH\\N\\|\\C_6H_5\end{matrix}\!>C_6H_2<\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}}\,.$$

8. o-Diamin-Chlorhydrat (VIII′) + O ⟶ o-Diimin (IX):

$$\underset{\text{VIII}'}{\begin{matrix}H_3C\\H_2N\end{matrix}\!>C_6H_2<\begin{matrix}NH\\N\\H\diagup|\diagdown Cl\\C_6H_5\end{matrix}\!>C_6H_2<\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}} + O \longrightarrow \underset{\text{IX}}{\begin{matrix}H_3C\\H_2N\end{matrix}\!>C_6H_2\!\lessdot\!\begin{matrix}N\\N\\\diagup\diagdown\\C_6H_5\;Cl\end{matrix}\!>C_6H_2<\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}}\,.$$

Bemerkenswert und für die Synthese der Azine von großer Bedeutung ist die Fähigkeit der primären Amine, in doppelter Weise zu reagieren, nämlich einmal in der Form $H\vdots\overset{II}{R}\cdot NH_2$, d. h. unter Abspaltung eines Kernwasserstoffes (vgl. Phase 2), das andere Mal in der Form $H\vdots NH\cdot R$, d. h. unter Abspaltung eines Wasserstoffes der Aminogruppe (vgl. Phase 4). Die Operationen 1—3 sind bereits aus dem Kapitel über Indamine usw. bekannt.

Das zur Indaminbildung erforderliche Gemisch aus 1 Molekül p-Toluylendiamin und 1 Molekül o-Toluidin erhält man in der Technik am einfachsten durch Reduktion von o-Aminoazotoluol mit Zink und Salzsäure:

$$H_2N-\overset{H_3C\diagdown}{C_6H_3}-N{=}N-\overset{H_3C\diagdown}{C_6H_4} + 4\,H \longrightarrow$$

$$H_2N-\overset{H_3C\diagdown}{C_6H_3}-NH_2 \text{ (p-Toluylendiamin)} + H_2N-\overset{H_3C\diagdown}{C_6H_4} \text{ (o-Toluidin)}.$$

Hierbei arbeitet man, wegen der Schwerlöslichkeit des zu reduzierenden Aminoazofarbstoffes in Wasser, am vorteilhaftesten in wäßrig-alkoholischer Lösung. Die nach Zugabe des Anilins folgenden Operationen 4, 5 und 6 gestalten sich ganz analog den Operationen 2 und 3; es sind also auch bei ihrer Ausführung die Reaktionsbedingungen so zu wählen, daß einerseits keine Spaltung des Indamins (IV) oder des p- bzw. o-Diimins (VII) eintritt, andererseits aber die Kondensationen und Umlagerungen in normaler Weise vor sich gehen können. Eine absolut neutrale Reaktion erzielt man leicht dadurch, daß man die salzsaure Reduktionsflüssigkeit mit Kreide versetzt. Zu beachten ist, daß unter diesen Umständen das bei der Reaktion entstehende Chlorzink als solches erhalten bleibt und nicht, etwa in ähnlicher Weise wie z. B. durch Soda, zersetzt wird gemäß der Gleichung:

$$ZnCl_2 + CaCO_3 \longrightarrow ZnCO_3 + CaCl_2\,.$$

Auf diese einfache Weise läßt sich nicht nur mit Sicherheit eine Spaltung der Indamine und der andern als Zwischenprodukte auftretenden Diimine verhindern, sondern es kann auch das Bichromat die zur Auslösung seines Oxydationsvermögens, d. h. zur Neutralisation des Alkalis, erforderliche Salzsäure dem reichlich vorhandenen Chlorzink entnehmen (s. S. 237). Gerade die genaue Beachtung dieser Aciditäts- bzw. Neutralisationsverhältnisse ist für das Gelingen der Azinsynthese von der allergrößten Bedeutung. Die Zugabe des für die Operationen 1, 3, 6 und 8 erforderlichen Oxydationsmittels erfolgt im Übungsbeispiele nicht in vier Teilbeträgen nach Maßgabe des jedesmaligen Sauerstoffbedarfs, sondern dem ganzen Betrage nach bereits bei Ausführung der Operation 1. Dies ist unbedenklich unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen (neutrale Reaktion und niedrige Temperatur). Sind aber die drei ersten Phasen der Oxydation (1, 3 und 6) vollendet, so handelt es sich darum, das o- bzw. p-Diimin zunächst umzulagern zu dem isomeren Hydro-Azin (Operation 7), welches sich dann leicht, bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels schon durch den Sauerstoff der Luft, zum Azin oxydiert. Diese Umlagerung zum Leukosafranin usw. tritt erst beim Erwärmen der Reaktionsflüssigkeit ein und gibt sich durch den Umschlag der Farbe von grün (Diimin) zu rot (Safranin) schon äußerlich zu erkennen. Die Base des Safranins ist, wie alle ms-arylierten Azoniumbasen, stark genug, um auch in neutraler chlorzinkhaltiger Lösung dem Chlorzink die erforderliche Salzsäure zu entziehen. Es bedarf daher nach beendigter Farbstoffbildung nicht der besonderen Zugabe von Salzsäure, um die Bildung des Azoniumchlorids herbeizuführen.

Übungsbeispiele.

1. Flavindulin: N, N, C_6H_5 Cl.

Ausgangsmaterial: 10 g o-Aminodiphenylamin,
10 g Phenanthrenchinon.

Hilfsstoffe: 100 g Eisessig, konzentrierte HCl, etwa 10 g $ZnCl_2$, NaCl.

Darstellung. 10 g o-Aminodiphenylamin und 10 g Phenanthrenchinon werden mit 100 g Eisessig am Rückflußkühler erhitzt, bis das Phenanthrenchinon verschwunden, d. h. bis eine Probe des

Reaktionsproduktes in verdünnter Salzsäure völlig löslich ist (nach etwa $^3/_4$ Stunden). Darauf wird mit 1 l Wasser verdünnt, in der Wärme so viel Salzsäure zugegeben, bis der Farbstoff gelöst ist, und alsdann filtriert. Aus dem erkalteten Filtrat wird der Farbstoff durch Zugabe von etwa 10 g Chlorzink ausgefällt. Für den Fall, daß der Farbstoff harzig ausfällt, löst man nochmals in siedendem Wasser, filtriert, wenn nötig, vom Ungelösten ab und fällt nach dem Abkühlen des Filtrats mit Kochsalz den Farbstoff aus.

Eigenschaften. Der Farbstoff stellt ein braungelbes bis orangerotes Pulver dar, ist in Wasser mit orangegelber Farbe löslich und wird zum Färben von tannierter Baumwolle benutzt.

Literatur: Vgl. Schultz-Julius, Tabellen Nr. 597.

2. Safranin T: $\frac{H_3C}{H_2N}{>}C_6H_2{\lessdot}\frac{N}{N}{>}C_6H_2{<}\frac{CH_3}{NH_2}$ · (N–C_6H_5Cl)

Ausgangsmaterial: 21,5 g salzsaures Aminoazotoluol,
8,5 g Anilin.

Hilfsstoffe: 125 ccm Alkohol, 30 g Zinkstaub, konzentrierte HCl, 52 g $CaCO_3$, 47 g $Na_2Cr_2O_7$, NaCl.

Darstellung. 21,5 g salzsaures Aminoazotoluol (aus o-Toluidin) werden in etwa 125 ccm Alkohol in der Wärme gelöst. Die Lösung wird mit 125 ccm Wasser verdünnt, an der Turbine mit 30 g Zinkstaub und darauf mit verdünnter HCl (Mischung von 50 g Wasser und 18 g konzentrierter HCl) vereinigt. Die Flüssigkeit erwärmt sich und ist nach etwa einviertelstündigem starken Rühren entfärbt. (Bildung des Gemisches aus 1 Mol. p-Toluylendiamin und 1 Mol. o-Toluidin:

$$\frac{H_3C}{H_2N}{>}C_6H_3{-}NH_2 \quad \text{und} \quad C_6H_4{<}\frac{CH_3}{NH_2}.)$$

Nötigen Falles wird noch etwas von der verdünnten Salzsäure hinzugefügt. Am Schlusse dieser Operation soll die Lösung mineralsauer sein, also Kongopapier bläuen. Nach dem Filtrieren wird die erkaltete Reaktionsflüssigkeit an der Turbine mit 52 g Kreide versetzt und dann, unter starkem Rühren und äußerem Kühlen mit Eis, eine Lösung von 47 g $Na_2Cr_2O_7$ in 500 ccm Wasser langsam zulaufen gelassen (Operation 1, 2 und 3; Bildung des Indamins

$$\frac{H_3C}{HN}{\geqslant}C_6H_3{=}N{-}C_6H_3{<}\frac{CH_3}{NH_2}).$$

Gleich darauf wird eine Lösung von salzsaurem Anilin (aus 8,5 g Anilin durch Neutralisieren mit verdünnter HCl gewonnen) hinzugefügt und dann noch 2 Stunden weiter gerührt (Operation 4, 5 und 6; Bildung des grünen Diimins

$$\left(\begin{matrix}H_3C\\H_2N\end{matrix}>C_6H_2\lessdot\begin{matrix}N\\N\\|\\C_6H_5\end{matrix}\!\!\!\searrow C_6H_3<\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right).$$

Nunmehr wird die grüne Flüssigkeit während 2 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht (Bildung des Safranins, Operation 7 und 8) und heiß filtriert, worauf man den Filterrückstand noch mehrmals mit Wasser auskocht. Aus den vereinigten Filtraten scheidet sich ein Teil des gebildeten Safranins schon beim Erkalten ab; der Rest des Farbstoffes wird durch NaCl gefällt und wenn nötig zusammen mit der Hauptmenge aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften. Das Safranin bildet ein rotbraunes, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kochendem wesentlich leichter lösliches Pulver. Die alkoholische Lösung zeigt gelbe Fluorescenz. Das normale Salz enthält 1 Äquivalent Säure; überschüssige starke Säuren bilden mehrsäurige blaue und grüne Salze, die aber beim Verdünnen mit Wasser nicht beständig sind. Die Azoniumbase ist gleichfalls in Wasser reichlich löslich und wird aus ihren Salzen durch Alkalien nicht in Freiheit gesetzt. Man erhält sie aus dem Azoniumchlorid durch Ag_2O oder aus dem Sulfat durch $Ba(OH)_2$.

Literatur: Vgl. Schultz-Julius, Tabellen Nr. 611.

X. Oxazinfarbstoffe.

Die Oxazine stehen in naher Beziehung zu den Azinen und unterscheiden sich von den letzteren hinsichtlich ihrer chemischen Konstitution dadurch, daß das eine der beiden Stickstoffatome des den Azinen eigentümlichen Pyrazinringes durch Sauerstoff ersetzt ist, von dem man annimmt, daß er kraft seiner Vierwertigkeit in analoger Weise wie der Azoniumstickstoff an der Salzbildung beteiligt ist. Der hypothetische Oxazinring

$$N\lessgtr{}^{CH-CH}_{CH=CH}\gtrless O-$$

kann ferner ebenso wie der Pyrazinring mit den verschiedensten aromatischen Kernen verschmolzen gedacht werden. Auch hier kommen vor allem wieder der Benzol- und der Naphtalinkern in Betracht, so daß man, gemäß einer analogen Nomenklatur wie bei den Azinfarbstoffen, zu unterscheiden hat zwischen Diphenoxazinen, Naphtophenoxazinen, Dinaphtoxazinen usw. Durch den Eintritt auxochromer Gruppen wie $-NH_2$, $-NH\cdot Alphyl$, $-NH\cdot Aryl$, $-N(Alphyl)_2$, $-N(Aryl)_2$, $-OH$ usw. — vor allem in p-Stellung zum Stickstoff des Oxazinringes — entstehen die eigentlichen Farbstoffe, wie z. B. das „Meldolablau" genannte Dimethylamino-Phenonaphtazoxoniumchlorid von der unten angegebenen Konstitution. Etwas einfacher als bei den Azinen gestalten sich, wie man sieht, die Verhältnisse bei den Oxazinen deshalb, weil der vierwertige Sauerstoff die Entstehung ms-alphylierter oder ms-arylierter Oxazine nicht zuläßt (wie der fünfwertige Azoniumstickstoff in den ms-Verbindungen der Azoniumfarbstoffe), sondern der vierten Valenz zur Salzbildung bedarf. Dementsprechend weisen auch die Methoden zur technischen Darstellung der Oxazine, die im übrigen eine weitgehende Ähnlichkeit mit den bei den Azinen besprochenen Synthesen besitzen, eine geringere Variationsmöglichkeit auf. Die reinen Kondensationsmethoden sind von untergeordneter Bedeutung; in der Regel gelangt die Methode der oxydativen Kondensation zur Anwendung.

Man darf wohl mit Sicherheit annehmen, daß bei allen diesen Oxazinsynthesen als Zwischenprodukte zunächst die o-Oxyderivate von

Indaminen, Indoanilinen und Indophenolen (bzw. die isomeren o-Chinon-monoimine, s. unten Formel V) entstehen, die in ganz analoger Weise, wie dies bei den Azinen bereits gezeigt wurde, eine innere Umlagerung (s. unten Operation 2) zu den Leuko-Oxazinen erfahren und schließlich durch Oxydation (siehe Operation 3), die auch hier sehr leicht erfolgt, in die eigentlichen Farbstoffe übergehen. Bei der Synthese von Indaminen bzw. Indophenolen für die Oxazinbildung bedient man sich vielfach der p-Nitrosoverbindungen von Aminen und Phenolen (vgl. Methode b in dem Kapitel Indamine und Indophenole, S. 236), die man mit solchen Komponenten zusammenbringt, die, wie oben erwähnt, zur Bildung von o-Oxy-Indaminen und -Indophenolen befähigt sind. Das zum mittleren Stickstoff o-ständige Hydroxyl kann enthalten sein entweder

a) in der p-Nitrosoverbindung (z. B. $(CH_3)_2N$—C_6H_3(NO)—OH) oder

b) in der 2. Komponete, d. h. in dem Amin

(z. B. HO—C_6H_4—$N(CH_3)_2$) bzw. Phenol (z. B. HO—C_6H_4—OH) oder

c) in beiden Komponenten. Im letzteren Falle

(z. B. HO—C_6H_3(NO)—OH + HO—C_6H_4—OH)

entstehen als Zwischenkörper die o,o′-Dioxy-Indophenole bzw. -Indamine, z. B.

O=C_6H_3(OH)=N—C_6H_3(OH)—OH ,

die durch einfache Ringschließung unter Wasseraustritt in Azoxoniumverbindungen übergehen:

$$O{=}C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{OH\ HO}{>}C_6H_3{-}OH \longrightarrow O{=}C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{O}{>}C_6H_3{-}OH$$ (parachinoid geschrieben).

Demnach gestaltet sich die Oxazinsynthese gemäß folgendem Schema: p-Nitrosoverbindung + m-Aminophenol (oder m-Dioxyverbindung oder β-Naphtol) → o-Oxyindamin (= o-Chinonmonoimin) → Leukooxazin → Oxazin. So läßt sich z. B. die Entstehung des Meldolablau aus p-Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol in nachstehender Weise verdeutlichen:

1. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO$, HCl (I) oder chinoid geschrieben $Cl(CH_3)_2N = C_6H_4 = N \cdot OH$ (II) + HO (β) (III) →

$(CH_3)_2N—C_6H_4—N(OH)$—, HCl, OH (IV) = $(CH_3)_2N—C_6H_4$—N=, O=, HCl (V) + H_2O.

2. $(CH_3)_2N—C_6H_3$ N, H, O, HCl (V) —durch Umlagerung (intramol. Addition)→ $(CH_3)_2N—C_6H_3$ NH, O, HCl (VI).

3. $(CH_3)_2N—C_6H_3$ NH, O, H Cl (VI) + O → $(CH_3)_2N—C_6H_3$ N, O, Cl (VII).

= $(CH_3)_2N—C_6H_3$ N=, O=, Cl (VIII) (?).

Die Addition des β-Naphtols (III) an das p-Nitrosodimethylanilin (II) entspricht der Phase 2 der Safraninsynthese (s. S. 245), während die Umlagerung des o-Chinonmonoimins (V) in das Leukooxazin (VI) ein vollkommenes Analogon der Intramolekularaddition (s. Phase 7, S. 246) darstellt. Man erkennt hieraus deutlich den weitgehenden Parallelismus, der zwischen den Azin- und Oxazinsynthesen besteht und der weiterhin auch bei der Bildung der Thiazinfarbstoffe (s. S. 257 ff.) deutlich zutage tritt. Hinsichtlich der Konstitutionsformel der Oxazine sei bemerkt, daß eine Entscheidung, welcher der beiden mit dem Oxazinring verschmolzenen Kerne der Träger der chinoiden Bindungen ist (beim Meldolablau z. B. der Benzol- oder der Naphtalinkern, entsprechend den Formeln VII oder VIII), in den meisten Fällen sehr schwer oder überhaupt nicht zu fällen ist. Sehr wahrscheinlich ist eine Verschiebung der Bindungen je nach dem Medium, in dem der Farbstoff sich gerade befindet.

Da der Übergang der o-Oxyindamine bzw. o-Chinonimine in Leukooxazine und weiterhin in Oxazine mit so großer Leichtigkeit vor sich geht, daß die Zwischenprodukte in der Regel sich nicht isolieren lassen, so erleidet ein Teil der angewandten p-Nitrosoverbindungen, infolge der Sauerstoffentnahme von seiten der Leukoverbindungen, eine Reduktion zu den p-Aminoverbindungen, ein Umstand, der in vielen Fällen eine Komplikation des Reaktionsverlaufs zur Folge hat. Die entstandenen p-Aminoverbindungen, z. B. $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ aus $ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, beteiligen sich nämlich in anderer Richtung an der Farbstoffbildung, indem sie auf den bereits fertig gebildeten Oxazinfarbstoff einwirken. Dies zeigt sich sehr deutlich bei der Synthese des Meldolablaus, das anscheinend auf dem oben angegebenen Wege überhaupt nicht ohne weiteres in reiner Form erhalten werden kann, sondern vermischt ist mit einem Farbstoff, dem man die Konstitution

$$(CH_3)_2N - C_6H_3 < \underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{N}{O}} \gg C_{10}H_5 - NH - C_6H_4 - N(CH_3)_2$$

zuschreibt, und der, falls die angegebene Konstitution tatsächlich richtig ist, auf analogem Wege entstanden gedacht werden muß, wie etwa ein Anilidochinon aus Chinon und Anilin oder ein Arylidoindamin aus einem Indamin und einem aromatischen Amin (vgl. die Safraninsynthese, Operation 4, 5 und 6). Demgemäß wären als hypothetische Zwischenprodukte im vorliegenden Falle die folgenden Verbindungen anzunehmen:

$$(CH_3)_2N - C_6H_3 < \underset{\diagup\diagdown \atop H\ \ Cl}{\overset{\overset{NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2}{|}}{\overset{N}{O}}} > C_{10}H_6 \qquad \text{und}$$

$$(CH_3)_2N - C_6H_3 < \underset{\diagup\diagdown \atop H\ \ Cl}{\overset{NH}{O}} > C_{10}H_5 - NH - C_6H_4 - N(CH_3)_2$$

Die letztere von ihnen bewirkt ihren Übergang in das Oxazin, indem sie gleichfalls reduzierend auf die Nitrosoverbindung einwirkt. Man hat es demnach mit einer Addition, einer p-Semidinumlagerung (Wanderung einer Arylidogruppe vom Stickstoff in die p-Stellung des aromatischen Kernes) und einer Oxydation zu tun.

Wegen der Schwerlöslichkeit des β-Naphtols in Wasser läßt man die Einwirkung des salzsauren p-Nitrosodimethylanilins auf

dasselbe in alkoholischer Lösung vor sich gehen. Die Kondensation der beiden Komponenten zum Oxazin erfolgt zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch so langsam, daß die Anwendung einer erhöhten Temperatur vorzuziehen ist. Hierbei ist ein längeres Erhitzen bis zum Sieden zu vermeiden; anderenfalls tritt eine weitgehende Kondensation ein, so daß statt des kristallinischen Farbstoffes nur stark verharzte Produkte erzielt werden. Auch empfiehlt es sich, im Hinblick auf die Zersetzlichkeit des salzsauren p-Nitrosodimethylanilins bei höheren Temperaturen, dasselbe, wie in der Vorschrift angegeben, erst allmählich zu dem im Überschuß vorhandenen β-Naphtol zufließen zu lassen, um auch auf diese Weise die Einwirkung der Wärme auf dasselbe nach Möglichkeit zu verkürzen.

Übungsbeispiele.

1. Meldolablau oder Neublau B:

$$(CH_3)_2N-C_6H_3\lessgtr^{N}_{O}>C_{10}H_6 = \quad (\text{O} - \text{Cl})$$

(CH₃)₂N — [Strukturformel: Oxazinring mit N, O—Cl, kondensiert mit Naphthalin].

Ausgangsmaterial: 15 g p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat,
15 g β-Naphtol.

Hilfsstoffe: 50 g Alkohol 95 $^0/_0$ ig, 100 g Alkohol 50 $^0/_0$ ig.

Darstellung. 15 g β-Naphtol werden in 50 g Alkohol (95 $^0/_0$ ig) auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gelöst. Dazu wird allmählich eine Lösung bzw. Suspension von 15 g salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin in 100 g Alkohol (50 $^0/_0$ ig) zugesetzt. Sobald eine rein violette Lösung entstanden ist, entfernt man die Wärmequelle, läßt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und saugt die ausgeschiedenen, messingglänzenden, blauschwarzen Nadeln ab, die zur Reinigung mit etwas Alkohol nachgewaschen werden.

Eigenschaften. Die freie Kristallbase ist braun und löst sich in Äther mit charakteristischer Fluorescenz. Der Farbstoff ist das salzsaure Salz und bildet violette, bronzeglänzende Kristalle, die in Wasser löslich sind.

Literatur: Vgl. Schultz-Julius, Tabellen Nr. 577.

Ganz analog der Synthese des Meldolablaus gestaltet sich die Darstellung des Farbstoffes

2. Nilblau: $(CH_3)_2N$ — N — O — Cl — NH_2

Ausgangsmaterial: 17 g salzsaures Nitrosodimethyl-m-aminophenol,
10 g salzsaures α-Naphtylamin.

Hilfsstoff: 100 g Eisessig.

Darstellung. In einem auf dem Drahtnetz stehenden, mit einem Luftkühler verbundenen $^1/_4$ l-Kolben bringt man die Lösung von 10 g salzsaurem α-Naphtylamin in 100 g Eisessig, der mit 20 % Wasser vorher verdünnt wurde, zum Sieden. In die siedende Flüssigkeit trägt man portionsweise 17 g salzsaures Nitrosodimethyl-m-aminophenol ein, wobei sie jedesmal infolge der lebhaften Reaktion stark aufwallt. Nach weiterem halbstündigen Kochen scheidet sich der Farbstoff als Chlorhydrat in grünglänzenden Kriställchen ab, welche nach dem Erkalten abfiltriert, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet werden.

Bemerkt sei, daß als Zwischenprodukte wohl die Verbindungen

$(CH_3)_2N$ — OH — N — OH — NH_2 und $(CH_3)_2N$ — O — N — NH_2

anzunehmen sind, die in analoger Weise, wie bei Meldolablau beschrieben (vgl. die Formeln IV bis VIII auf S. 252), durch weitere intramolekulare Umlagerung zunächst zum Leukooxazin und schließlich zum Oxazin selbst führen.

Eigenschaften. Grüne, glänzende, spießige Kristalle, mit blauer Farbe löslich in Wasser, Alkohol und Pyridin. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe, die beim allmählichen Verdünnen der Lösung mit Wasser in Grün und Blau umschlägt. Die freie Base bildet rote Nadeln, in Alkohol mit bläulichroter Farbe und orangebrauner Fluorescenz löslich.

Literatur: Möhlau und Uhlmann, Ann. **289**, 111; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 580.

XI. Thiazinfarbstoffe.

Ersetzt man in den Azinen ein Stickstoffatom des Pyrazinringes statt durch Sauerstoff — wodurch die Oxazine entstehen — durch ein Atom Schwefel, so gelangt man zu den Thiazinen. Dieselben sind also durch den ihnen eigentümlichen Thiazinring,

$$N{<}^{CH-CH}_{CH=CH}{>}S-,$$

ausgezeichnet, in dem der Schwefel, ganz analog wie der Sauerstoff des Oxazinringes, als vierwertiges Element die Salzbildung bewirkt oder innere Bindungen ermöglicht. In Anlehnung an die Bezeichnung der Azin- und Oxazinfarbstoffe als Azonium- und Azoxoniumverbindungen nennt man in der Thiazinreihe die Farbstoffe des vierwertigen Schwefels Azthioniumkörper, und zwar spricht man je nach den aromatischen Kernen, die sich mit dem Thiazinring verschmolzen haben, von Diphenazthionium-, Phenonaphtazthionium-, Dinaphtazthioniumverbindungen usw. So z. B. ist das Methylenblau (Konstitutionsformel siehe unten) als ein Tetramethyl-Diaminodiphenazthioniumchlorid zu bezeichnen. Die bekannten auxochromen Gruppen befinden sich, wiederum in Analogie mit den Azinen und Oxazinen, in p-Stellung zum 3-wertigen Thiazinstickstoff.

Auch die Methoden zur Darstellung der Thiazine gleichen in weitgehendem Maße denen, die für die technische Gewinnung der Azine und Oxazine in Betracht kommen. Vor allem sind hier wieder die Oxydationssynthesen von Bedeutung, die bei den Thiazinen jedoch, infolge der Notwendigkeit, 1 Atom Schwefel in das Farbstoffmolekül einzuführen, eine besondere Gestaltung annehmen. Die wichtigste Methode, welche in zahlreichen Fällen für die Thiazindarstellung Anwendung gefunden hat, besteht in der oxydativen Kondensation von p-Diamino-Thiosulfonsäuren $\left(\text{z.B. } {}_{(CH_3)_2N}{\diagup}C_6H_3{<}^{NH_2}_{S \cdot SO_3Na}\right)$ mit Aminen [z. B. $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$] und Phenolen, auch Aminophenolen, Chinonen (β-Naphtochinon), Hydrochinonen, Gallussäure usw. Die p-Diaminothiosulfonsäuren, die demnach bei der Thiazindarstellung

eine sehr wichtige Rolle spielen, entstehen durch Oxydation von p-Diaminen in Gegenwart von Thiosulfaten nach dem Schema:

$$\underset{\text{I}}{(CH_3)_2N(HCl)-C_6H_4-NH_2} + O \longrightarrow \underset{\text{II}}{(CH_3)_2N(Cl)=C_6H_4=NH} \quad \text{Wursters Rot.}$$

$$\underset{\text{II}}{(CH_3)_2N(Cl)=C_6H_4=NH} + Na_2S_2O_3 \longrightarrow \underset{\text{III}}{(CH_3)_2N-C_6H_3<^{NH_2}_{S\cdot SO_3Na}} + NaCl\,.$$

Wollte man, was wohl zulässig sein dürfte, zwischen Diimin (II) und Thiosulfonsäure (III) noch einen Zwischenkörper annehmen, so müßte diesem etwa die Konstitution

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-NH-S\cdot SO_3Na$$

zukommen. Seine Entstehungsweise entspräche den aus der Safraninsynthese bekannten Additionsvorgängen (s. dort Phase 2 und 4, S. 245):

$$(CH_3)_2N(Cl)=C_6H_4=NH + NaS\cdot SO_3Na \longrightarrow (CH_3)_2N-C_6H_4-NH-S\cdot SO_3Na + NaCl\,.$$

Beim weiteren Übergang dieses Zwischenkörpers in die p-Aminodimethylanilin-Thiosulfonsäure fände eine Umlagerung statt:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-NH-S\cdot SO_3Na \longrightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3<^{NH_2}_{S\cdot SO_3Na}\,,$$

die der Semidinumlagerung oder noch mehr der bekannten Wanderung der Sulfogruppe vom Stickstoff in den Kern in hohem Maße ähnelt.

Bei der weiteren Verarbeitung der p-Diaminthiosulfonsäure kann man auf zweierlei Weise verfahren: Man kann entweder in einer Operation durch oxydative Kondensation zum Thiazin gelangen, oder man führt die Farbstoffsynthese stufenweise durch, wie dies am Beispiel des Methylenblaus erläutert werden soll.

Die p-Diaminthiosulfonsäuren kondensieren sich ganz anlog den gewöhnlichen p-Diaminen mit großer Leichtigkeit mit Aminen und Phenolen zu Indamin- bzw. Indophenol-o-Thiosulfonsäuren, die in ihrer synthetischen Bedeutung vollkommen den o-Oxy-Indaminen und -Indophenolen (bzw. den o-Chinoniminen) entsprechen, die wir als wichtige Zwischenprodukte bei der Darstellung der Oxazinfarbstoffe kennen gelernt haben. (Die Möglichkeit der inneren Salzbildung zwischen der $-N(CH_3)_2$- und der $-S\cdot SO_3H$-Gruppe, wie sie z. B.

für die Indaminthiosulfonsäure (VII) angenommen wird, entsprechend etwa der Formel

$$(CH_3)_2N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\diagdown}{S}}{O\cdot O_2S\diagup} \quad C_6H_4\diagdown N(CH_3)_2\,,$$

sei im folgenden Schema als unwesentlich außer Betracht gelassen.)

$$\underset{IV}{(CH_3)_2N\diagup C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{S\cdot SO_3H}} + O \longrightarrow \underset{V}{\underset{OH}{(CH_3)_2N}{=}C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{S\cdot SO_3H}}\,,$$

$$\underset{V}{\underset{OH}{(CH_3)_2N}{=}C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{S\cdot SO_3H}} + H\diagup C_6H_4\diagdown N(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$\underset{VI}{(CH_3)_2N\diagup C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\diagdown}{S\cdot SO_3H} C_6H_4\diagdown N(CH_3)_2}\,,$$

$$\underset{VI}{(CH_3)_2N\diagup C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\diagdown}{S\cdot SO_3H} C_6H_4\diagdown N(CH_3)_2} + O \longrightarrow$$

$$\underset{OH}{(CH_3)_2N}{=}\underset{VII}{C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\diagdown}{S\cdot SO_3H} C_6H_4\diagdown N(CH_3)_2}\,.$$

Die weitere Umwandlung dieser Indaminthiosulfonsäure (VII) in das Thiazin entspricht vollkommen dem Übergang der o-Amino-(Alphylido- und Arylido-)Indamine in Azine, oder der o-Oxyindamine in Oxazine. Hier wie dort bewirkt das in der o-Stellung zum mittleren Indamin-Stickstoff befindliche Element (N, O, S) den Ringschluß (zum Azin, Oxazin, Thiazin). Im vorliegenden Falle sind allerdings für das Zustandekommen dieses Ringschlusses mehrere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen; vor allem e r s t e n s, es wird aus der Thiosulfongruppe zunächst Schwefelsäure abgespalten:

$$R\cdot S\cdot SO_3H + H_2O \longrightarrow R\cdot SH + H_2SO_4\,.$$

Es entsteht also aus der Thiosulfonsäure ein T h i o p h e n o l von der Konstitution VIII

$$\underset{OH}{(CH_3)_2N}{=}\underset{VIII}{C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\diagdown}{SH} C_6H_4\diagdown N(CH_3)_2}\,,$$

welches isomer ist mit der Verbindung IX

$$(CH_3)_2N\!-\!C_6H_3\!\lessdot\!{N \atop S}\!\!-\!C_6H_4\!-\!N(CH_3)_2 ,$$
$$+ H_2O \qquad IX$$

die als o-Thiochinonimin — in analoger Weise wie das o-Chinondiimin zunächst zum Leuko-Azin oder das o-Chinonmonoimin zum Leuko-Oxazin — zum Leukothiazin (X)

$$(CH_3)_2N\!-\!C_6H_3\!<\!{NH \atop S}\!>\!C_6H_3\!-\!N(CH_3)_2$$
$$X$$

und durch weitere Oxydation zum Thiazin selbst führt. Dieses wird „Methylenblau" genannt und besitzt als Chlorhydrat die Formel XI

$$(CH_3)_2N\!-\!C_6H_3\!\lessdot\!{N \atop \underset{Cl}{S}}\!>\!C_6H_3\!-\!N(CH_3)_2 .$$
$$XI$$

Eine zweite Möglichkeit der Thiazinbildung aus der Indaminthiosulfonsäure, die zwar scheinbar näher liegt, tatsächlich aber wohl weniger in Betracht zu ziehen ist, besteht darin, daß aus der Indaminthiosulfonsäure sich schweflige Säure abspaltet, was die unmittelbare Entstehung des Thiazinfarbstoffes zur Folge hat:

$$\underset{OH}{(CH_3)_2N}\!=\!C_6H_3\!\lessdot\!{N \atop S\cdot SO_3H}\;\;H\!>\!C_6H_3\!-\!N(CH_3)_2 + HCl \longrightarrow$$
$$VII$$

$$\underset{Cl}{(CH_3)_2N}\!=\!C_6H_3\!\lessdot\!{N \atop S}\!>\!C_6H_3\!-\!N(C_3H_3)_2 + SO_2 + 2\,H_2O$$

Methylenblau, p-chinoid geschrieben.

Faßt man die durch die einzelnen Phasen

$$\underset{HCl}{(CH_3)_2N}\!-\!C_6H_4\!-\!NH_2 \;(I) \rightarrow \underset{Cl}{(CH_3)_2N}\!=\!C_6H_4\!=\!NH \;(II) \rightarrow (CH_3)_2N\!-\!C_6H_4\!-\!\underset{S\cdot SO_3Na}{NH} \;(III) \rightarrow$$

$$(CH_3)_2N\!-\!C_6H_3\!<\!{NH_2 \atop S\cdot SO_3Na} \;(IV) \longrightarrow \underset{OH}{(CH_3)_2N}\!=\!C_6H_3\!\lessdot\!{NH \atop S\cdot SO_3H} \;(V) \longrightarrow$$

$$CH_3)_2N\!-\!C_6H_3\!<\!{NH \atop S\cdot SO_3H}\!\!-\!C_6H_4\!-\!N(CH_3)_2 \;(VI) \rightarrow \underset{OH}{(CH_3)_2N}\!-\!C_6H_3\!\lessdot\!{N \atop S\cdot SO_3H}\!\!-\!C_6H_4\!-\!N(CH_3)_2 \;(VII) \rightarrow$$

$$\underset{\underset{OH}{|}}{(CH_3)_2N}\!=\!C_6H_3\!\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown SH\end{matrix}C_6H_4\!-\!N(CH_3)_2 = (CH_3)_2N\!-\!C_6H_3\!\begin{matrix}N\\S\end{matrix}C_6H_4\!-\!N(CH_3)_2 \rightarrow$$

VIII IX

$$(CH_3)_2N\!-\!C_6H_3\!\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown S \diagup\end{matrix}\!C_6H_3\!-\!N(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2N\!-\!C_6H_3\!\begin{matrix}N\\ \underset{\underset{Cl}{|}}{S}\end{matrix}\!C_6H_3\!-\!N(CH_3)_2$$

X XI

gekennzeichneten Reaktionen kurz zusammen, so ergibt sich folgendes Reaktionsschema:

1. p-Diamin (I) + O → p-Diimin (II).
2. p-Diimin (II) + HX (= H¦S·SO_3Na) → p-Diamin (III).
3. p-Diamin (III) → p-Diamin (IV).
4. p-Diamin (IV) + O → p-Diimin (V).
5. Diimin (V) + HY [= H¦C_6H_4·$N(CH_3)_2$] → p-Diamin (VI).
6. p-Diamin (VI) + O → p-Diimin (VII).
7. p-Diimin (VII) durch Hydrolyse (Abspaltung der Sulfogruppe) → Thiophenol (VIII), isomer mit o-Thiochinonmonimin (IX).
8. o-Thiochinonmonimin (IX) + HZ (intramolekulare Addition) → o-Aminothiophenol = Leukothiazin (X).
9. o-Aminothiophenol (X) + O → o-Thiochinonmonoimin = Thiazin (XI).

Dieses Reaktionsschema weist starke Anklänge an das für die Azinbildung aufgestellte Schema auf. Die weitgehende Ähnlichkeit zwischen Azin- und Thiazinsynthese tritt noch deutlicher zutage, wenn man die 3 Thiazinkomponenten: p-Aminodimethylanilin, Dimethylanilin und Thiosulfat — wobei das Thiosulfat, wie man sieht, an die Stelle des primären Monamins, also an die Stelle des Anilins der Safraninsynthese, getreten ist — auch in der nämlichen Reihenfolge miteinander kombiniert wie bei der Azinsynthese, also zunächst das p-Aminodimethylanilin mit dem Dimethylanilin zum Indamin oxydiert, dieses alsdann mit dem Thiosulfat zur Indaminthiosulfonsäure vereinigt und schließlich durch Umlagerung dieser letzteren den Ringschluß zum Thiazin bzw. dessen Leukoverbindung herbeiführt. Dieser tatsächlich nur selten ausgeführten Synthese entsprechen, dem Vorstehenden gemäß, die besonderen Phasen III′, IV′ und V′; während die Anfangs- und Endstufen (I und II sowie VI bis XI) der oben auf S. 257 ff. erläuterten Synthese auch

bei der zuletzt erwähnten Abänderung der Reihenfolge durchlaufen werden:

$$(CH_3)_2N\diagup C_6H_4 \diagup NH \diagdown C_6H_4 \diagdown N(CH_3)_2 \qquad (CH_3)_2N{<}^{C_6H_4}_{OH} \diagup\!\!= N \diagdown C_6H_4 \diagdown N(CH_3)_2$$

III′ IV′

$$(CH_3)_2N\diagup C_6H_4 \diagup \overset{N}{\underset{\underset{SO_3Na}{|}}{\overset{|}{S}}} \diagdown C_6H_4 \diagdown N(CH_3)_2 .$$

V′

Aus dem Umstande, daß die Chinonimine hier, wie man sieht, ebenso wie bei der Azinsynthese, eine sehr wichtige Rolle als Zwischenprodukte spielen, ergeben sich die bei der Darstellung der Thiazine einzuhaltenden Reaktionsbedingungen auf Grund dessen, was früher bereits über die Zersetzlichkeit der Indamine gesagt wurde, von selbst. Vor allem muß die Gegenwart freier Mineralsäuren so lange ausgeschlossen bleiben, als die Bildung des Thiazinringes noch nicht erfolgt ist. Andererseits aber muß die Möglichkeit bestehen, das aus dem Bichromat stammende Alkali zu binden. Das geschieht, ebenso wie bei der Azinsynthese (s. S. 247), durch die Gegenwart von $ZnCl_2$, das bei der Reduktion des p-Nitrosodimethylanilins entsteht (2 Mol. $ZnCl_2$ auf 1 Mol. p-Aminodimethylanilin). Der Zusatz von Soda nach der Reduktion des p-Nitrosodimethylanilins, die wegen der Zersetzlichkeit des Nitrosokörpers und der Reaktionsfähigkeit der Zwischenprodukte vorteilhaft bei niederen Temperaturen erfolgt (nicht über 30°), hat also lediglich den Zweck, völlig neutrale Reaktion herzustellen. Das Chlorzink selbst jedoch darf aus dem eben angegebenen Grunde aus der Lösung nicht ausgefällt werden. Auch der nun folgende Zusatz von Thiosulfat bewirkt weder eine Fällung des Zinks noch eine Zersetzung des Thiosulfats, sondern die Lösung bleibt unter den angegebenen Reaktionsbedingungen vollkommen klar. Eine schwache violette Färbung, die in der Regel beim Stehen der mit Soda neutralisierten Reduktionsflüssigkeit einzutreten pflegt, ist ohne Belang. Erst nach Zusatz des Bichromats entsteht infolge des nun einsetzenden Oxydationsprozesses ein Niederschlag, wahrscheinlich eine Mischung aus $Zn(OH)_2$ und $Cr(OH)_3$ und p-diamin-thiosulfonsaurem Salz. Das Ende der Thiosulfonsäurebildung (III) kann man, da etwa vorhandenes p-Aminodimethylanilin sich leicht zu einem rotgefärbten Diimin oxydiert (Wursters Rot, II), mit einiger Sicherheit an einem Ausbleiben dieser Färbung bei einer Tüpfelprobe auf Fließpapier erkennen. — Nach dem Hinzufügen der 3. Thiazinfarbstoff-

Komponente, des Dimethylanilins in Form seines Chlorhydrates, erfolgt nunmehr die Zugabe des gesamten für die Oxydationsprozesse 4, 6 und 9 (s. oben) erforderlichen Bichromats, obwohl unter den zunächst einzuhaltenden Reaktionsbedingungen (vor allem niedrige Temperatur) zunächst nur die beiden Prozesse 4 und 6 zur Verwirklichung gelangen, die die Synthese bis zur Indaminthiosulfonsäure (VII) fortschreiten lassen. Erst beim Erhitzen dieser schwer löslichen, grünblau gefärbten Verbindung mit konzentrierter Chlorzinklösung wird die Umlagerung zum Leukothiazin (X) und dessen alsbaldige weitere Oxydation zum Methylenblau herbeigeführt. Damit ist die eigentliche *Farbstoffbildung beendigt*, und es handelt sich daher bei den weiteren Operationen nur noch um die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes. So bezweckt der Zusatz von Schwefelsäure lediglich die Auflösung des bei der Synthese entstandenen Niederschlages von Chrom- und Zinkhydroxyd, dessen Menge dem verbrauchten Natriumthiosulfat und Kaliumbichromat entspricht; während das in fester Form zugegebene NaCl hier wie in zahlreichen anderen Fällen die Abscheidung des entstandenen Farbstoffes vervollständigen soll, damit dieser durch Filtration von den löslichen Nebenprodukten und den Zn- und Cr-Salzen getrennt werden kann. Durch die in der Vorschrift (s. u.) erwähnten 2—3 g Soda werden die aus dem NaCl stammenden Verunreinigungen der Farbstofflösung niedergeschlagen, vor allem Kalksalze, die durch Fleckenbildung die späteren Färbungen beeinträchtigen könnten; dieselben verbleiben im unlöslichen Rückstand. Das Ansäuern der filtrierten Farbstofflösung mit Salzsäure hat den Zweck, etwa vorhandene Farbbase ins Chlorhydrat überzuführen.

Übungsbeispiel.

Methylenblau:

N

$(H_3C)_2N$ S $N(CH_3)_2$.

Cl

Ausgangsmaterial: 45 g p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat,
65 g $Na_2S_2O_3 + 5$ aq.,
25 g Dimethylanilin.

Hilfsstoffe: 45 g Zinkstaub, 270 ccm $ZnCl_2$-Lösung von 40° Bé, (125 + 29) g konzentrierte HCl, Soda fest und in konzentrierter Lösung, (260 + 750) ccm $K_2Cr_2O_7$-Lösung (1:10), 300 g 25 %ige H_2SO_4, festes NaCl.

Darstellung. 45 g salzsaures p-Nitrosodimethylanilin (etwa $^1/_4$ Mol.) werden in 1,5 l Wasser gelöst. Der Lösung werden 125 g konzentrierte HCl von 23° Bé (etwa $1^1/_4$ Mol.) zugefügt und in sie unter Rühren allmählich 45 g Zinkstaub (etwa $^1/_3$ Mol.) eingetragen. Die Temperatur soll 30° nicht überschreiten und die Flüssigkeit farblos werden. (Bildung von

$$\left((CH_3)_2 \diagup C_6H_4 \diagup NH_2 \right).$$

Man filtriert durch ein Faltenfilter von etwa noch vorhandenem überschüssigem Zinkstaub ab und neutralisiert vorsichtig mit konzentrierter Sodalösung bis zur eben beginnenden Trübung der Lösung durch ausgeschiedenes $ZnCO_3$. Man filtriert (Faltenfilter) neuerdings in ein Gefäß von 5 l Inhalt, läßt eine konzentrierte Lösung von 65 g $Na_2S_2O_3 + 5\,aq$ (etwa $^1/_4$ Mol.) einlaufen, rührt noch $^1/_2$ Stunde und läßt dann innerhalb $^1/_2$ Stunde 260 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lösung 1:10 (= etwa $^1/_{12}$ Mol. $K_2Cr_2O_7$ = ca. $^1/_4$ Atom O) einfließen und rührt so lange, bis eine Probe auf Filtrierpapier keinen roten Rand mehr gibt (Operation 1, 2 und 3; Bildung der Thiosulfonsäure

$$\left((CH_3)_2N \diagup C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 \\ S \\ | \\ SO_3Na \end{matrix} \right).$$

Nun setzt man 25 g Dimethylanilin, gelöst in 29 g konzentrierter HCl, zu und läßt innerhalb $1-1^1/_2$ Stunden tropfenweise 750 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lösung 1:10 (= ca. $^1/_4$ Mol. $K_2Cr_2O_7$ = ca. $^3/_4$ Atom O) zufließen und rührt alsdann noch $1-1^1/_2$ Stunden, bis die Grünfärbung nicht mehr zunimmt (Operation 4, 5 und 6; Bildung der Indaminthiosulfonsäure

$$\left((CH_3)_2N \diagup\!\!\diagup C_6H_3 \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N \diagdown C_6H_4 \diagdown N(CH_3)_2 \\ \diagdown S \cdot SO_3H \end{matrix} \right).$$

Nach Zugabe von 270 ccm $ZnCl_2$-Lösung von 40° Bé erwärmt man unter Rühren auf 90° und erhält das Reaktionsgemisch 1 bis $1^1/_2$ Stunden auf dieser Temperatur (Bildung von Methylenblau, Operation 7, 8 u. 9). Nun setzt man 300 g 25%ige H_2SO_4 (= $^3/_4$ Mol.) und 200 g NaCl zu, läßt erkalten, saugt den in reichlichen Mengen ausgeschiedenen Niederschlag ab und kocht denselben mehrere Male bis zur annähernden Erschöpfung mit heißem Wasser aus. Die intensiv blaugefärbte wäßrige Farbstofflösung versetzt man mit 2–3 g Soda, kocht nochmals auf und filtriert durch ein Faltenfilter. Das Filtrat säuert man bei 80° mit 2—3 g konzentrierter HCl an und fällt den Farbstoff bei dieser Temperatur mit festem NaCl aus.

Die mehr oder minder deutlich kristallinische Ausscheidung von Methylenblau wird nach dem Erkalten abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Die freie Base ist nur durch Ag_2O zu erhalten; sie löst sich mit blauer Farbe in Wasser. Als Farbstoff dient das Chlorhydrat oder das gut kristallisierende Chlorzinkdoppelsalz, ein dunkelbraunes, bronzeglänzendes Pulver, das sich in Wasser leicht löst und vor allem zum Färben und Bedrucken von tannierter Baumwolle dient.

Literatur: Vgl. Schultz-Julius, Tabellen Nr. 588; Bernthsen, Ber. **16**, 1025, 2903 [1883]; **17**, 611, 2854 [1884]; Ann. **230**, 1137 [1885]; **251**, 1 [1889].

XII. Thiazolfarbstoffe.

Die Thiazolfarbstoffe enthalten den Thiazolring:

```
      S
—C  ⁄   ╲
 ‖        CH .
—C  ╲   ⁄⁄
      N
```

Die einfachsten Derivate des Thiazols sind farblos. Auch das durch Verschweißung des Thiazolringes mit dem Benzolring entstehende *Benzothiazol*,

```
 ⁄╲⁄ S ╲
|   |    CH ,
 ╲⁄╲ N ⁄⁄
```

und das durch den Ersatz des Methinwasserstoffes im Thiazolring dieses Körpers durch einen Benzolrest zustande kommende *Phenylbenzothiazol*,

```
 ⁄╲⁄ S ╲
|   |    C—⟨  ⟩ ,
 ╲⁄╲ N ⁄⁄
```

sind farblos. Letztere Verbindung hat jedoch schon chromogene Eigenschaften, denn die Einführung einer basischen Gruppe, paraständig zum Kohlenstoff des Thiazolringes, führt zu schwach gelbfarbigen Körpern.

Die technisch wichtigen Thiazolfarbstoffe verdanken ihre Entstehung der Einwirkung von Schwefel auf das p-Toluidin und seine Homologen (m-Xylidin, Pseudokumidin).

Erhitzt man p-Toluidin mit Schwefel längere Zeit hindurch auf 180°—220°, so entsteht unter Schwefelwasserstoffentwicklung das *p-Aminophenyltoluthiazol* oder *Dehydrothiotoluidin*,

```
H3C ╲⁄╲⁄ S ╲
    |   |    C—⟨  ⟩—NH2 ,
     ╲⁄╲ N ⁄⁄
```

dessen Bildung durch die Gleichung:

$$2\,H_3C\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + 2\,S_2 \longrightarrow H_3C\cdot C_6H_3{<}{}^{S}_{N}{\geqslant}C\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + 3\,H_2S$$

wiedergegeben wird.

Diese schwach gelbfarbige Base bildet mit Mineralsäuren gelbe Salze. Ihre Lösungen sind durch blaue Fluorescenz gekennzeichnet. Durch Methylierung geht sie in ein Thioniumchloridderivat,

$$H_3C-C_6H_3<{}^{S(Cl)(CH_3)}_{N}\geqslant C-C_6H_4-N(CH_3)_2\,,$$

über, welches als Thioflavin T seines grünlichgelben Tones wegen in der Färberei der Baumwolle und Seide Anwendung findet.

Wird bei der Einwirkung des Schwefels auf p-Toluidin die Schwefelmenge vermehrt und die Schmelze längere Zeit hindurch auf höhere Temperatur erhitzt, so entsteht ein neues Produkt, die Primulinbase (GREEN 1887), welche sich von dem Dehydrothiotoluidin durch intensive gelbe Farbe, geringere Basizität und Löslichkeit unterscheidet. Weil Dehydrothiotoluidin aus Primulinbase durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhältlich ist, so kann man sich die Entstehung der Primulinbase in folgender Weise denken: Da das Dehydrothiotoluidin wie das p-Toluidin eine Methyl- und eine Aminogruppe enthält, so könnten sich zwei Moleküle desselben bei Gegenwart von Schwefel in der gleichen Weise kondensieren, wie zwei Moleküle p-Toluidin zu Dehydrothiotoluidin:

$$2\,H_3C\cdot C_6H_3<{}^{S}_{N}\geqslant C\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + 2\,S_2 \longrightarrow 3\,H_2S +$$

$$H_3C\cdot C_6H_3<{}^{S}_{N}\geqslant C\cdot C_6H_3<{}^{S}_{N}\geqslant C\cdot C_6H_3<{}^{S}_{N}\geqslant C\cdot C_6H_4\cdot NH_2\,.$$

Eine Primulinbase mit drei p-Toluidinresten könnte durch eine analoge Kondensation zwischen 1 Mol. Dehydrothiotoluidin und 1 Mol. p-Toluidin entstehen:

$$H_3C\cdot C_6H_3<{}^{S}_{N}\geqslant C\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + H_3C\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + 2\,S_2 \longrightarrow$$

$$3\,H_2S + H_3C\cdot C_6H_3<{}^{S}_{N}\geqslant C\cdot C_6H_3<{}^{S}_{N}\geqslant C\cdot C_6H_4\cdot NH_2\,.$$

Durch Sulfonierung läßt sich die Primulinbase in Sulfonsäuren überführen, welche, als Primulin im Handel, sich auf ungebeizter Baumwolle mit gelber Farbe fixieren lassen.

Die Anwesenheit der Aminogruppe in ihrem Molekül ermöglicht es, daß diese Farbstoffe sowohl in Substanz als auch auf der Faser diazotierbar und mit geeigneten Azokomponenten zu Azofarbstoffen (Ingrainfarben) kombinierbar sind.

Übungsbeispiel.

Primulinbase $H_3C \cdot C_6H_3 \langle {}^{S}_{N} \rangle C \cdot C_6H_3 \langle {}^{S}_{N} \rangle C$

u. Primulin: $\begin{matrix} NaO_3S \\ H_2N \end{matrix} \rangle H_3C_6 \cdot C \langle {}^{S}_{N} \rangle H_3C_6$?

Ausgangsmaterial: 20 g p-Toluidin,
15 g Schwefel.

Vorgang: s. oben. Die Primulinbase wird sulfoniert.

Darstellung. a) Primulinbase. Die innige Mischung von 20 g p-Toluidin und 14 g Schwefel wird in einem mit Luftkühler versehenen Kölbchen im Ölbade 4 Stunden hindurch auf 200—220° erhitzt. Dabei erfolgt unter Gelbfärbung der Schmelze eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung. Man steigert die Temperatur allmählich auf 250° und erhitzt so lange, bis mittels Bleiacetatpapier Schwefelwasserstoff nicht mehr nachweisbar ist. Die erkaltete Schmelze wird gepulvert und mit Alkohol ausgekocht. Das nach dem Erkalten abfiltrierte und getrocknete Produkt stellt die Primulinbase dar.

b) Primulin. Die Primulinbase wird in Sulfonsäure dadurch verwandelt, daß man sie, nach dem Trocknen bei 100° und Verreiben zu einem feinen Pulver, bei Wasserbadtemperatur in einem $^1/_2$ l-Kolben mit 200 g konzentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln löst, diese Lösung mit 200 g Oleum von 60 % versetzt und so lange auf dem Wasserbade weiter erwärmt, bis die gelben Flocken, welche beim Verdünnen einer Probe mit Wasser ausfallen, sich in überschüssigem Natriumcarbonat vollständig lösen. Ist dies der Fall, so wird die erkaltete Schmelze auf gehacktes Eis gegossen, die ausgeschiedene Sulfonsäure abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, bis der Ablauf nicht mehr sauer reagiert, und die Farbpaste unter gelindem Erwärmen in Sodalösung aufgelöst. Aus der filtrierten, gelben Lösung wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgeschieden, abfiltriert und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Gelbes, in heißem Wasser lösliches Pulver, bei starker Verdünnung blaue Fluorescenz zeigend. Natronlauge erzeugt eine hellgelbe Fällung des Natriumsalzes, Salzsäure einen gelben Niederschlag der Farbsäure. Konzentrierte Schwefelsäure löst fast farblos mit blauer Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser fallen gelbe Flocken aus.

Literatur: Green, Ber. **22**, 968; Jacobsen, Ber. **22**, 330; Gattermann, Ber. **22**, 422; Fitzinger u. Gattermann, Ber. **22**, 1063; Anschütz u. Schultz, Ber. **22**, 580; Gattermann u. Neuburg, Ber. **25**, 1081; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 644.

XIII. Schwefelfarbstoffe.

Unter Schwefelfarbstoffen versteht man die Produkte der Einwirkung von Schwefel oder Schwefelalkali — im letzteren Falle meist unter Zusatz von Schwefel — auf die mannigfaltigsten organischen Verbindungen. Es ist nicht zu viel behauptet, wenn man sagt, daß es kaum eine Verbindung der aliphatischen oder aromatischen Reihe gibt, die, bei höherer Temperatur einer geeigneten Behandlung mit Schwefel und Schwefelnatrium unterworfen, nicht in einen Schwefelfarbstoff überführbar wäre.

Den ersten Schwefelfarbstoff (von rotblauem Ton) erhielt Troost (1861) durch Behandlung von rohem Dinitronaphtalin (enthaltend 1,5 und 1,8) mit Sulfiden bzw. Polysulfiden in alkalischer Lösung. Die ersten Erfolge bei dem Versuch, diese Reaktion zur Darstellung technischer Farbstoffe zu benutzen, erreichten Croissant und Bretonnière (1873), indem sie Sägemehl und andere cellulosehaltige Körper mit Schwefel und Schwefelalkali erhitzten, wobei sie Produkte erhielten, welche, in Lösung dunkelgrün, die vegetabilische Faser unter der Einwirkung der Luft echt bräunlichgrau färbten. Als Cachou de Laval haben diese Farbstoffe jahrzehntelang eine gewisse bescheidene Rolle in der Echtfärberei der Baumwolle gespielt, bis dann im Jahre 1893 Bohn, auf die Beobachtung von Troost zurückgreifend, fand, daß 1,8-Dinitronaphtalin beim Kochen mit Schwefelnatrium in wäßriger Lösung einen ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade echt schwarz färbenden Farbstoff (Echtschwarz B) liefert. Namentlich aber war es der französische Chemiker Vidal, welcher anfangs der neunziger Jahre (1893) zeigte, daß die Einwirkung von Natriumpolysulfid auf Dioxybenzole und Chinone in Gegenwart von Ammoniak, ferner auf p-Diamine oder p-Aminophenole bzw. auf Gemenge von Stoffen, die zur Bildung dieser Substanzen führen, Farbkörper entstehen läßt, deren gemeinsamer Charakter sich in der Kristallisationsunfähigkeit, in der stumpfen, dunklen Farbe und namentlich in der Eigenschaft, Baumwolle nach Art der Küpenfarbstoffe anzufärben, ausdrückt. Die erzielten graugrünen, graubraunen bis schwarzen Färbungen sind durch große

Licht- und Waschechtheit ausgezeichnet, die durch Nachbehandeln mit Metallsalzen (Nachchromieren, Nachkupfern) noch gesteigert werden kann (vgl. S. 304). Diese Entdeckung VIDALS gab der Farbenindustrie die Anregung, die Reaktion der Schwefelschmelze auf eine überaus große Zahl der verschiedenartigsten Verbindungen der aromatischen Reihe anzuwenden. In vielen Hunderten von Patenten findet sich eine dementsprechende Anzahl von bräunlichroten, gelben, oliven, grünen, blauen, violetten, braunen und schwarzen Farbstoffen beschrieben, welche als Immedialfarben (Cassella), Thiogenfarben (Höchst), Katigenfarben (Bayer), Kryogenfarben (B. A. S. F.), Schwefelfarben (A.-G. Berlin), Thionfarben (Kalle), Thioxinfarben (Oehler), Pyrolfarben (Leonhardt), Pyrogenfarben (Basler Ges. f. chem. Ind.) in den Handel kommen.

VIDAL hat auch zuerst eine Ansicht über die Konstitution dieser Farbstoffe und die chemischen Vorgänge bei ihrer Entstehung ausgesprochen. Nach ihm kondensieren sich p-Aminophenole und analoge Verbindungen zu Diphenylaminderivaten, welche dann bei der Einwirkung von Schwefel bzw. Natriumpolysulfiden in mehr oder weniger komplizierte Thiodiphenylaminderivate von merkaptanartigem Charakter übergehen. Eine gewisse Bestätigung erhielt diese Ansicht dadurch, daß man derartige Schwefelfarbstoffe auch aus fertigen Diphenylaminderivaten gewann. So erhielten *L. Cassella & Co.* das *Immedialschwarz* (s. S. 272f.) aus o,p-Dinitro-p′-oxy-Diphenylamin,

NH

O_2N NO_2 OH ,

dem sich bald zahlreiche andere Diphenylaminderivate, insbesondere die als Leukobasen von Indophenolen leicht zugänglichen Aminooxydiphenylaminderivate als Ausgangsmaterialien für analoge Farbstoffe anschlossen. Diese Aminooxydiphenylaminverbindungen und deren N-Alphyl- und Arylderivate ließen sich bei vorsichtiger Schwefelung in blaue Farbstoffe überführen, welche im *Immedialreinblau*, den *Immedial-Indonen*, den blauen *Katigen-* und *Pyrogen*farbstoffen wertvolle Repräsentanten haben. Auch der Bildung des wichtigen *Schwefelschwarz T* (A.-G. für Anilinfabrikation) bzw. *Thiophenolschwarz* (Ges. f. chem. Ind. Basel) aus 2,4-Dinitrophenol,

OH

—NO_2 ,

NO_2

geht diejenige eines Diphenylaminderivates voraus.

Durch Zusatz von Kupfersalzen zur Schwefelnatriumschmelze gelang es dann auch, substituierte Phenole in *grüne* Schwefelfarbstoffe zu verwandeln (*Katigengrün*, *Pyrogengrün*).

Braune und orange bis gelbe Farbstoffe entstehen aus m-Diaminen und deren Abkömmlingen mit einer orthoständigen Methylgruppe, wie m-Toluylendiamin, sowie deren Acylderivaten. Sie befinden sich unter den Namen *Immedial-*, *Thiogen-*, *Eklips-Gelb*, *-Orange* und *-Braun* im Handel und haben die gleichen färberischen Eigenschaften, lassen indessen den hohen Echtheitsgrad der vorbesprochenen Farbstoffe vermissen.

Das technisch wichtige Problem, *rote* Schwefelfarbstoffe zu erzeugen, hat man durch Einführen von Schwefel, mittels der Natriumpolysulfidschmelze, in fertig gebildete rote Farbstoffe zu lösen versucht. Als solche kamen vor allem Farbstoffe der Azinreihe, insbesondere Aminooxyphenazine, Safranole und Rosindone in Frage. Ein voller Erfolg wurde den in der angedeuteten Richtung unternommenen Bemühungen nicht zuteil. Man erhielt Produkte von *violetter bis bordeauxroter* Nuance.

Die Schwefelfarbstoffe sind — dafür spricht ihr Unvermögen, kristallinische Gestalt anzunehmen — hochmolekulare Verbindungen, welche in Wasser, Alkalien, Säuren und den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Sie lösen sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelnatriumlösung. Diese gefärbten Lösungen werden durch energischere Reduktionswirkung (Erwärmen, Hydrosulfitzusatz) entfärbt. Sowohl aus den gefärbten wie aus den entfärbten Lösungen adsorbiert die Baumwolle die Farb- bzw. Leukokörper. Die Fixierung der Färbung erfolgt, meist schon während der Färbung, durch einen Oxydationsvorgang, der in einigen Fällen noch durch Nachchromieren (s. S. 304) vervollständigt wird.

Die interessante Frage, wie man sich die Konstitution der Schwefelfarbstoffe zu denken hat, läßt sich, obwohl analytisches Material noch kaum vorliegt, auf Grund von Analogiebeispielen bis zu einem gewissen Grade beantworten.

Bekanntlich werden Anilin und Phenol von Schwefel bei höherer Temperatur in der o-Stellung substituiert unter Bildung von o Anilindisulfid (fast ausschließlich) und Thiobrenzkatechin (o-Oxyphenylmercaptan):

$$NH_2\text{-}C_6H_4\text{—S·S—}C_6H_4\text{-}NH_2 \quad \text{und} \quad OH\text{-}C_6H_4\text{—SH} .$$

Phenol wird durch Schwefel unter diesen Umständen vorwiegend in o-Dioxydiphenylpolysulfid,

HO —(S$_x$)— OH ,

verwandelt. Es ist daher sehr naheliegend, analoge Reaktionsprozesse auch bei Aminophenolen und p-Amino-p-oxy-diphenylaminen anzunehmen.

Hiernach würden in erster Linie aromatische Mercaptane oder Polymercaptane entstehen, welche die Sulfhydratgruppe orthoständig zum Stickstoff oder Sauerstoff enthalten. In weiterer Reaktion kann dann die Sulfhydratgruppe sich zu einer Schwefelkette mit endständiger Sulfhydratgruppe z. B. R·S·S·S·S·H auswachsen. Andererseits kann bei Schwefelfarbstoffen aus Diphenylaminderivaten oder solchen aromatischen Körpern, welche leicht in Diphenylaminverbindungen übergehen, eine in o-Stellung zur Imingruppe eingetretene Sulfhydratgruppe, wie bei der Bildung der Thiazinfarbstoffe (s. Methylenblau), zur Entstehung eines stabilen Thiodiphenylaminkomplexes

NH
S

führen. Für das Immedialreinblau ist dies durch dessen Umwandlung in Tetrabrommethylenviolett,

N
Br— —Br
$(CH_3)_2N$ S O ,
Br Br

unter dem Einfluß von Brom direkt nachgewiesen (Gnehm).

Für die aus m-Diaminen bzw. deren Abkömmlingen mit orthoständiger Methylgruppe hervorgehenden gelben und braunen Schwefelfarbstoffe liegt es nahe, eine Beziehung zu den Thiazolen herzuleiten, die in dem durch Schwefelung des p-Toluidins entstehenden Dehydrothiotoluidin und Primulin Vertreter von färberischer Bedeutung haben. Hiernach würde man die Produkte der Einwirkung von Natriumpolysulfiden auf die genannten aromatischen Verbindungen anzusprechen haben als Mercaptane bzw. Polymercaptane oder als —S—SH-Gruppen enthaltende Leukokörper von Indophenolen, Thiazin-, Azin- und Thiazolfarbstoffen. Die Schwefelfarbstoffe wären also die hochmolekularen unlöslichen Disulfide bzw. Polysulfide derselben.

Mit dieser Auffassung im Einklang steht das gesamte Verhalten der Schwefelfarbstoffe, insbesondere ihre Fähigkeit, durch Schwefel-

natrium und andere alkalische Reduktionsmittel, infolge der Bildung von SH- und OH-Gruppen, wasserlöslich zu werden und durch den Luftsauerstoff (Einblasen von Luft in diese Lösungen), als unlösliche Di- bzw. Polysulfide mit chinoiden Gruppen, sich wieder auszuscheiden, sowie ferner durch Sulfite und Bisulfite in lösliche Thiosulfonsäuren überzugehen.

Übungsbeispiele.

1. Schwefelschwarz T.

Ausgangsmaterial: 20 g 2,4-Dinitrophenol,
85 g Schwefelnatrium,
30 g Schwefel.

Darstellung. In einem $^1/_2$ l-Kolben werden 85 g kristallisiertes Schwefelnatrium in 100 g Wasser gelöst. Darauf werden 30 g Schwefel hinzugefügt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade gleichfalls zur Lösung gebracht. In die so bereitete Natriumpolysulfidlösung trägt man in kleinen Portionen 20 g Dinitrophenol ein und erhitzt die dunkelgelbe Lösung am Rückflußkühler auf einem Sandbade ungefähr 20 Stunden hindurch zum Sieden. Unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung nimmt die Flüssigkeit eine grünlichschwarze Farbe an. Zeigt eine Tüpfelprobe auf Filtrierpapier keinen bleibenden gelben Auslauf (Nitroaminophenolnatrium) mehr, und nimmt die Farbstoffbildung nicht mehr zu, so verdünnt man die Lösung mit 1 l Wasser, erhitzt sie auf dem Wasserbade und saugt oder preßt Luft durch sie hindurch. Durch diese Behandlung wird der Farbstoff, eventuell gemischt mit Schwefel, ausgefällt. Die völlige Abscheidung wird beim Tupfen auf Filtrierpapier an dem wenig gefärbten oder farblosen Auslauf erkannt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser wird das Produkt auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Schwarzes Pulver, in schwefelnatriumhaltigem Wasser mit schwärzlich grünblauer Farbe löslich. Die Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge etwas blauer. Mineralsäure und Essigsäure erzeugen in ihr einen grünschwarzen Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure löst beim Erwärmen mit schmutzig grünblauer Farbe.

Literatur: FRIEDLÄNDER 6, 738.

2. Immedialschwarz.

Ausgangsmaterial: 20 g 2,4-Dinitro-4'-oxydiphenylamin,
44 g Schwefelnatrium,
16 g Schwefel.

Darstellung. In einem 250 ccm-Kolben schmilzt man auf dem Wasserbade 44 g kristallisiertes Schwefelnatrium und bringt in ihm 16 g Schwefel zur Lösung. In diese Natriumpolysulfidlösung trägt man portionsweise 20 g Dinitrooxydiphenylamin ein, welches dabei zunächst zu Nitroaminooxydiphenylamin reduziert wird. Nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers senkt man den Kolben in ein Ölbad und erhitzt ihn darin ungefähr 5 Stunden auf 140°. Während dieser Zeit beobachtet man in der sich blauschwarz färbenden Flüssigkeit eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung, nach deren Beendigung der Kolbeninhalt mit 1 l Wasser verdünnt wird. Durch die dunkelblaue, auf dem Wasserbade erwärmte Lösung preßt oder saugt man so lange Luft, bis der Farbstoff vollständig ausgefallen ist (Tüpfelprobe auf Filtrierpapier). Er wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Eigenschaften. Schwarzes Pulver, in schwefelnatriumhaltigem Wasser mit dunkelblauer Farbe löslich. Säuren fällen schwarze Flocken. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit violettschwarzer Farbe löslich, beim Verdünnen scheiden sich bordeauxrote Flocken aus.

Literatur: Friedländer **5**, 423; Schultz-Julius, Tabellen Nr. 664.

XIV. Pyridin-, Chinolin- und Acridinfarbstoffe.

Die Farbstoffe dieser Klasse sind von sehr verschiedenartigem Typus. Zwar ist ihnen allen der Pyridinkern,

```
      CH
CH//    \CH
|        ||
CH\\    /CH ,
     N
```

gemeinsam; über die Funktion desselben jedoch sind die Meinungen noch nicht geklärt und insbesondere auch nicht hinsichtlich der Frage, welchem Chromophor die einzelnen Verbindungen ihre Farbstoffnatur verdanken. Übrigens nimmt man, wie aus den unten wiedergegebenen Formeln hervorgeht, für die Acridinfarbstoffe in der Regel nicht eine den o-chinoiden Azinen, Oxazinen und Thiazinen analoge Konstitution an, sondern man bevorzugt eine mittlere Bindung zwischen C und N, entsprechend dem Formelbilde:

```
        |
        C
 \   /  |  \   /
   C    |    C
   ||   |    ||
   C    |    C
 /   \  |  /   \
        N          .
```

A. Pyridin- und Chinolinfarbstoffe.

Die Chinolinfarbstoffe werden auf zweierlei Weise erhalten: *α*) Man geht aus vom fertigen Chinolin und seinen Derivaten und führt dieselben, z. B. durch Kondensationen, in Farbstoffe über. *β*) Man verbindet die Chinolinbildung mit der Farbstoffsynthese zu einer einzigen Operation. Nach der Methode *α*) lassen sich auch gewisse Pyridinfarbstoffe erhalten, die jedoch bisher noch keine technische Verwendung gefunden haben. Von den Chinolinfarbstoffen ist bemerkenswert das Chinolingelb (aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin:

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}O \quad \text{und} \quad \left(\text{Chinaldin: Chinolinring mit } N \text{ und } CH_3\right),$$

ein Chinophtalon von analoger Konstitution wie das Pyrophtalon aus Phtalsäureanhydrid und z. B. α-Picolin,

$$\text{N}\diagdown\diagup CH_3 \text{ (Pyridinring)} .$$

Beide Farbstoffe sind Abkömmlinge des Indandions,

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH_2 ,$$

und können daher als Chinolyl- bzw. Pyridyl-Indandion (s. u.) bezeichnet werden. Die Kondensation des Phtalsäureanhydrids mit Chinaldin erfolgt bei höherer Temperatur auch ohne Anwendung eines Kondensationsmittels, als welches bisweilen $ZnCl_2$ benutzt wird, und verläuft nach dem Schema:

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + H_3C-C{\overset{N}{\diagup\!\!\diagup}}\diagdown C_6H_4 \;(\text{C}-CH=CH-C_6H_4) \longrightarrow$$

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH-C{\overset{N}{\diagup\!\!\diagup}}\diagdown C_6H_4 \;(\text{C}-CH=CH-C_6H_4) + H_2O .$$

Als Nebenprodukt entsteht das Isochinophtalon,

$$C_6H_4{<}^{C=\!=CH}_{CO}{>}O \quad CH\diagdown C{\overset{N}{\diagup\!\!\diagup}}\diagdown C_6H_4 \;(\text{C}-CH=CH-C_6H_4) ,$$

ein Körper von phtalidartigem Charakter, der durch Na-Alkoholat sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Chinophtalon umlagern läßt. Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser ist das Chinolingelb als solches für technische Zwecke nicht geeignet. Durch Sulfonierung, die zu ihrer glatten Durchführung mittels rauchender Schwefelsäure und bei höherer Temperatur durchgeführt werden muß, wird das Gelb wasserlöslich und bildet alsdann einen wertvollen, rein gelben Farbstoff für Wolle und Seide.

B. Die Acridinfarbstoffe,

welche den Acridinrest, also außer dem Pyridin- noch zwei Benzol- (eventuell auch Naphtalin-)kerne enthalten:

$$C_6H_4{<}^{N}_{CH}{>}C_6H_4$$

und, wie man sieht, hinsichtlich ihrer Konstitution den Azinen, Oxazinen und Thiazinen nahestehen, werden nicht unmittelbar aus

dem Acridin selbst, welches bekanntlich einen Bestandteil des Steinkohlenteers bildet, dargestellt, sondern ausschließlich mittels solcher Synthesen, welche den mit den erforderlichen auxochromen Gruppen versehenen Acridinkern erst entstehen lassen. Ähnlich wie bei den Triphenylmethanfarbstoffen (s. S. 171, 176, 179) spielen auch hier die reinen Kondensationen eine große Rolle. Hierbei werden in der Regel zunächst Leukoverbindungen gebildet, die durch weitere Oxydation sich leicht in die eigentlichen Farbstoffe überführen lassen. In manchen Fällen tritt eine solche Oxydation schon von selbst ein, oder sie erfolgt unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes. Die Oxydationssynthesen, bei denen der betreffende Farbstoff durch oxydative Kondensation aus mehreren Komponenten aufgebaut wird, und die bei der Darstellung der Azine, Oxazine und Thiazine eine so große Bedeutung besitzen, finden nur in seltenen Fällen Anwendung und nehmen meist einen wenig glatten Verlauf.

Von den reinen Kondensationen gehören zu den wichtigsten diejenigen, welche beruhen auf der Kondensationsfähigkeit der Aldehyde (Formaldehyd und Benzaldehyd) mit 2 Mol. eines m-Diamins, wie z. B. m-Toluylendiamin,

$$H_2N-C_6H_3(NH_2)-CH_3 \quad \text{(Strukturformel: Benzolring mit } H_2N\text{, } NH_2\text{ und } H_3C\text{)} .$$

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der bei m-Diaminen der Aldehydrest in den aromatischen Kern eingreift, wobei allerdings eine wichtige Bedingung die ist, daß eine Mineralsäure zugegen ist; im anderen Falle entstehen entweder Anhydroverbindungen nach Art des Anhydroformaldehydanilins (s. S. 178):

$$C_6H_5\cdot NH_2 + OCH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot N{=}CH_2 + H_2O ,$$

oder Zwischenprodukte, bei denen der Aldehydrest teils in den aromatischen Kern, teils in die Aminogruppe eingreift:

$$\begin{matrix}H_2N\\H_3C\end{matrix}\!\!>C_6H_3\!-\!NH_2 + OCH_2 \longrightarrow \begin{matrix}H_2N\\H_3C\end{matrix}\!\!>C_6H_2\!<\!\begin{matrix}NH\\|\\CH_2\end{matrix} + H_2O .$$

Diese Zwischenprodukte sind reaktionsfähige Körper, die unter geeigneten Bedingungen (vor allem ist wieder die Gegenwart von Mineralsäure erforderlich) in Acridine (symmetrische oder unsymmetrische) übergeführt werden können. Der Eingriff des Aldehydrestes in den aromatischen Kern ist gewissen Gesetzmäßigkeiten unterworfen und erfolgt bei Monoaminen fast durchgängig in p-Stellung und nur ausnahmsweise, nämlich bei besetzter p-Stellung, in o-Stellung zur Aminogruppe. Bei m-Diaminen befindet sich der Aldehydrest ebenfalls in p-Stellung zu der einen, dadurch aber

gleichzeitig in o-Stellung zur anderen Aminogruppe. So entsteht aus 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. m-Toluylendiamin in Gegenwart einer Mineralsäure ein Tetraaminoditolylmethankörper von ganz bestimmter Konstitution:

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_3C \end{matrix}\!>C_6H_3\diagup NH_2 + \overset{O}{\underset{CH_2}{\parallel}} + H_2N\diagdown C_6H_3<\begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_3C \end{matrix}\!>C_6H_2<\begin{matrix} NH_2\;\; H_2N \\ CH_2 \end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O\,,$$

die ihn beim Erhitzen auf höhere Temperatur zur (Pyridin-)Ringbildung geeignet macht. Das Ende der Formaldehydkondensation läßt sich durch das Verschwinden des eigentümlichen Formaldehydgeruches, genauer aber mittels einer geeigneten Diazoverbindung, leicht erkennen: Während m-Toluylendiamin z. B. mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in schwach mineralsaurer Lösung sehr leicht einen gelbbraunen, in Äther löslichen Farbstoff bildet, kuppelt das Ditolylmethanderivat mit anderer Farbe und wesentlich schwerer, da die beiden p-Stellungen zu den Aminogruppen besetzt sind:

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_3C \end{matrix}\!>C_6H_2<\begin{matrix} NH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\diagup$$

Auch mittels HNO_2 läßt sich etwa noch vorhandenes m-Toluylendiamin leicht feststellen, da dieses Diamin in essigsaurer oder schwach mineralsaurer Lösung, ähnlich wie m-Phenylendiamin, mit HNO_2 einen braunen Disazofarbstoff vom Typus des Bismarckbraun (s. S. 86) erzeugt. Das Ditolylmethanderivat vermag, wie oben erwähnt, beim Erhitzen mit Säuren auf höhere Temperaturen unter Abspaltung von NH_3 in ein Diaminodimethyldihydroacridin überzugehen:

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_3C \end{matrix}\!>C_6H_2<\begin{matrix} NH_2\;\; H_2N \\ CH_2 \end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_3C \end{matrix}\!>C_6H_2<\begin{matrix} NH \\ CH_2 \end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix} + NH_3\,.$$

Diese Verbindung besitzt die Natur eines Leukofarbstoffes und ist daher, wie erwähnt, leicht geneigt, in den Farbstoff selbst (s. u.) überzugehen. Befördert wird dieser Übergang durch die Gegenwart eines Oxydationsmittels, wozu sich jedoch nur gelinde wirkende Mittel wie $FeCl_3$ eignen, welche das übrige Farbstoffmolekül, insbesondere die Aminogruppen, unverändert lassen. Da das Acridingelb im Gegensatz zu seiner Leukoverbindung in Wasser schwer löslich ist, so lassen sich Verlauf und Ende des Oxydationsprozesses an dem ausfallenden Farbstoffniederschlag leicht erkennen.

Analog der Bildung des Acridingelbs gestaltet sich die Synthese des Benzoflavins bzw. des Methanderivates aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. m-Toluylendiamin, nach dem Schema:

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_3C \end{matrix} > C_6H_3 - NH_2 + \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{O}{\underset{CH}{\|}}} + H_2N - C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_3C \end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix} NH_2 \; H_2N \\ \diagdown \;\; \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \;\; \diagup \end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O \quad \text{usw.}$$

Allerdings besitzt der Benzaldehyd eine merklich geringere Reaktionsfähigkeit als der Formaldehyd und erfordert daher zur Vollendung der Kondensation eine erheblich längere Zeit. Die Erkennung des Endpunktes der Reaktion gestaltet sich ähnlich wie oben schon bei Acridingelb angegeben und beruht auf dem Nachweis etwa noch vorhandenen m-Toluylendiamins.

Übungsbeispiele.

1. Chinolingelb (und Chinolingelb S):

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CH - C \begin{matrix} \overset{N}{\diagup\!\!\diagup} \\ | \\ CH = CH \end{matrix} > C_6H_4 .$$

a) Chinolingelb.

Ausgangsmaterial: Phtalsäureanhydrid, Chinaldin.

Hilfsstoffe: Eisessig, Alkohol.

Darstellung. Man erhitzt gleiche Gewichtsmengen Phtalsäureanhydrid und Chinaldin in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf dem Sandbade. Nach Beginn der Reaktion, die sich durch Wasseraustritt anzeigt, mäßigt man die Wärmezufuhr und schüttelt gut um, bis am Rande der Flüssigkeit sich Kristalle abzuscheiden beginnen, und erhitzt nun weiter, bis die Reaktionsmasse erstarrt ist. Bei einer Menge von 40 g Ausgangsmaterial ist die Operation in ca. 45 Minuten beendigt. Man rührt die Masse noch vor dem Erkalten mit Alkohol an, saugt nach einer Stunde ab und wäscht mit kaltem Alkohol nach, bis dieser hell abläuft. Das hellgelb gefärbte Produkt wird gereinigt durch Lösen in wenig heißem Eisessig und darauffolgenden Zusatz von Alkohol bis zur beginnenden Trübung; Fp. 241°.

Eigenschaften. Der Farbstoff stellt ein gelbes Pulver dar, das in Wasser unlöslich ist, sich in Alkohol schwer mit gelber und in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe löst.

Literatur: Vgl. SCHULTZ-JULIUS, Tabellen Nr. 651.

b) Chinolingelb S.

(Na-Salz der Disulfonsäure des Chinolingelbs.)

Ausgangsmaterial: 10 g Chinolingelb,
40 g Oleum von 25 % SO_3-Gehalt.

Hilfsstoffe: Soda, festes NaCl.

Darstellung. 10 g Chinolingelb werden in 40 g 25 %igem Oleum gelöst und im Ölbade auf 170° erhitzt, bis eine Probe völlig wasserlöslich ist. Die Schmelze gießt man vorsichtig in etwa 350 ccm Wasser oder auf Eis und führt die so erhaltene Disulfonsäure, durch Neutralisieren der schwefelsauren Lösung mit Soda, ins Na-Salz über. Aus dem Filtrat fällt man den Farbstoff mittels NaCl aus.

Eigenschaften. Der Farbstoff stellt ein gelbes Pulver dar, das in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe sehr leicht löslich ist.

Literatur: Vgl. SCHULTZ-JULIUS, Tabellen Nr. 652.

2. Acridingelb:

H_2N N NH_2
HCl.
H_3C CH CH_3

Ausgangsmaterial: 12,5 g m-Toluylendiamin,
3,77 g Formaldehyd 39,8 %ig.

Hilfsstoffe: 5 g konzentrierte H_2SO_4, NH_3-Lösung, 20 ccm HCl 20 %ig, verd. HCl, $FeCl_3$-Lösung, Natronlauge, Anilin, eventuell Eisessig.

Darstellung. a) Tetraaminoditolylmethan.

12,5 g m-Toluylendiamin werden in einem Gemisch von 5 g konzentrierter H_2SO_4 und 40 ccm Wasser in der Wärme gelöst. In das alsbald zu einem dicken Kristallbrei von m-Toluylendiaminsulfat erstarrte Gemisch werden 3,77 g Formaldehyd (39,8 %ig), verdünnt mit 10 ccm Wasser, unter Rühren bei ca. 60° zugegeben. Die Kristalle gehen sofort wieder in Lösung, aber nach einigen Augenblicken beginnt die Ausscheidung von feinen, silberglänzenden Nadeln des Sulfats von Tetraaminoditolylmethan. Nach dem Erkalten werden dieselben filtriert und mit etwas kaltem Wasser gewaschen. Das noch feuchte Sulfat wird durch Verreiben mit NH_3-Lösung und

gelindes Erwärmen in die Base übergeführt. Dieselbe stellt ein schwachgefärbtes Kristallpulver dar und ist schwerlöslich in Alkohol, Toluol und Wasser, aus dem sie in langen Blättchen kristallisiert; Fp. 203—204° unter Bräunung.

b) Farbstoff. 6 g Tetraaminoditolylmethan werden in 20 ccm 20 %iger HCl gelöst und die schwach braungefärbte Lösung im Einschlußrohr 3—4 Stunden auf 150° erhitzt, wobei sich unter NH_3-Abspaltung das Hydroacridinderivat ziemlich glatt bildet. Nach dem Erkalten wird der rotgefärbte Röhreninhalt mit den ausgeschiedenen roten Kristallnadeln in einen Kolben gespült, in ca. 200 g Wasser gelöst und darauf die heiße Flüssigkeit vorsichtig mit einer wäßrigen $FeCl_3$-Lösung so lange versetzt, bis keine weitere Vermehrung des sich ausscheidenden rotgelben Niederschlags wahrzunehmen ist. Das so gebildete Chlorhydrat des Acridinkörpers wird abfiltriert, mit sehr verdünnter HCl zur Entfernung des $FeCl_3$ ausgewaschen und getrocknet. Das salzsaure Salz wird, um aus ihm die Base zu erhalten, mit heißem Wasser zu einem Brei angerührt, mit der nötigen Menge Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Farbe in ein reines Gelb umgeschlagen ist. Die Base wird abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung löst man sie in 50 ccm Anilin in der Siedehitze. Beim Abkühlen kristallisiert sie in gelben Nadeln, die mit Äther und Benzol gewaschen werden. Das Chlorhydrat ist aus eisessigsaurer Lösung mittels HCl als mikroskopisches Pulver erhältlich.

Eigenschaften. Das Acridingelb ist ein gelbes, selbst in heißem Wasser nur mäßig lösliches Pulver und dient zum Färben und Bedrucken von tannierter Baumwolle.

Literatur: SCHULTZ-JULIUS, Tabellen Nr. 504.

3. Benzoflavin:

```
H2N\  /\  /N\  /\  /NH2
    |  |  |  |  |  |        HCl .
H3C/  \/  \C/  \/  \CH3
           |
          C6H5
```

Ausgangsmaterial: 9,8 g salzsaures m-Toluylendiamin,
6,1 g m-Toluylendiaminbase,
5,3 g Benzaldehyd.

Hilfsstoffe: Alkohol, 13 %ige HCl, $FeCl_3$-Lösung.

Darstellung. 9,8 g salzsaures m-Toluylendiamin und 6,1 g m-Toluylendiaminbase werden in so viel Alkohol gelöst, daß in der

Wärme eine konzentrierte Lösung entsteht. Zu der auf 60° abgekühlten Lösung gibt man 5,3 g frischen Benzaldehyd. Die Lösung färbt sich sofort rot und scheidet das Chlorhydrat des Phenyltetraaminoditolylmethans in Gestalt eines dichten, aus hellgelben Tafeln bestehenden Niederschlages aus. Nach weiterem, etwa dreistündigem Erwärmen wird er abgesaugt und getrocknet. 5 g des Produktes werden mit 25 g 13 % iger HCl sieben Stunden lang im Einschlußrohr auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt besteht alsdann aus einem festen Kuchen rötlicher Nadeln, welche an der Luft bald eine intensiv gelbrote Farbe annehmen. Die Masse wird, um die Oxydation zum Farbstoff zu vollenden, in wäßriger HCl suspendiert und nach Zugabe von $FeCl_3$-Lösung einige Stunden an der Turbine energisch gerührt. Alsdann wird abfiltriert und getrocknet.

Eigenschaften. Die aus dem Chlorhydrat mittels Alkali erhältliche freie Base ist hellgelb. Aus Alkohol kristallisiert sie in braungelben, stumpfen Nadeln, die in heißem Wasser nur schwer löslich sind; in Alkohol löst sie sich mit gelbgrüner Fluorescenz. Der Farbstoff ist ein Chlorhydrat von gelbroter Farbe und dient ebenso wie Acridingelb zum Färben und Bedrucken tannierter Baumwolle.

Literatur: Schultz-Julius, Tabellen Nr. 507.

XV. Indigo- und Thioindigorot-Farbstoffe.

I. Indigo:

```
   /\ /NH\       /NH\ /\
  |  |     >C=C<     |  |  .
   \/ \CO/       \CO/ \/
```

Der *Indigo* zählt, trotz gewisser Mängel der mit ihm erzielten Blaufärbung, zu den ältesten und wichtigsten Farbstoffen. Er findet sich vor sowohl im Tier- wie auch im Pflanzenreich; jedoch nicht im freien Zustande, fertig gebildet als solcher, sondern in Form ester- bzw. ätherartiger Verbindungen des ihm nahestehenden *Indoxyls*,

```
   /\ /NH\
  |  |     CH    ,
   \/ \C//
         \OH
```

mit Schwefelsäure oder Glukose, die den Namen „*Indikane*" führen; z. B. ist das Harn-Indikan eine Indoxylschwefelsäure von der Konstitution:

```
   /\ /NH\
  |  |     CH    .
   \/ \C//
         \O·SO3H
```

Aus den Indikanen kann durch Spaltung und Oxydation *Indigo* leicht gewonnen werden.

Die Frage, ob *Indigo*, dessen Molekül, wie man sieht, keine auxochromen Gruppen im gewöhnlichen Sinne aufweist, als Farbstoff oder als gefärbte Verbindung anzusehen ist, und welche Bedeutung den einzelnen Gruppen, aus denen sein Molekül sich aufbaut (NH, CO, $>C=C<$ usw.), zukommt, wird sich vorläufig nicht mit Sicherheit entscheiden lassen.

Die technische Darstellung des Farbstoffes in großem Maßstabe ist erst seit 1897 gelungen und überwiegt heute die natürliche Erzeugung ganz beträchtlich.

Es ist eine bemerkenswerte, sich aus den Eigenschaften des *Indoxyls* erklärende Erscheinung, daß bei den meisten Versuchen zur Synthese des künstlichen *Indigos* solche Ausgangsmaterialien verwendet wurden, die nur *einen* Phenylrest im Molekül enthalten, obwohl, wie man sieht, zur Bildung des Indigomoleküls 2 Phenyl-

reste erforderlich sind. In der Regel läuft die Synthese, ähnlich wie bei der Darstellung des natürlichen Indigos durch oxydative Spaltung des Glukosids, zunächst auf die Gewinnung des Indoxyls hinaus, das, als äußerst oxydable Substanz, mit großer Leichtigkeit in den Farbstoff, den Indigo, übergeht:

$$C_6H_4{<}{NH \atop C-OH}{>}CH + 2O + HC{<}{NH \atop HO-C}{>}C_6H_4 \longrightarrow$$

$$C_6H_4{<}{NH \atop CO}{>}C{=}C{<}{NH \atop CO}{>}C_6H_4 \ .$$

Die erste im technischen Maßstabe verwirklichte, aber auch heute noch neben anderen Verfahren benutzte Indigo- bzw. Indoxylsynthese ging aus vom Naphtalin, $C_{10}H_8$,

[Strukturformel des Naphtalins],

und bediente sich als Zwischenstufen der Verbindungen: Phtalsäureanhydrid,

$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}O \ ,$$

Phtalimid,

$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}NH \ ,$$

Anthranilsäure,

$$C_6H_4{<}{NH_2 \atop COOH} \ ,$$

und Phenylglycin-o-carbonsäure,

$$C_6H_4{<}{NH \cdot CH_2 \cdot COOH \atop COOH} \ .$$

Die Darstellung des Indigos zerfällt demnach in die folgenden Teilprozesse:

1. Oxydation des Naphtalins mittels SO_3 zum Phtalsäureanhydrid.
2. Kondensation des Phtalsäureanhydrids mit NH_3 bzw. $(NH_3)_3(CO_2)_2H_2O$ (Hirschhornsalz) zum Phtalimid.
3. Oxydation des Imids mittels NaOCl zur Anthranilsäure.
4. Kondensation der Anthranilsäure mit Monochloressigsäure zur Phenylglycin-o-carbonsäure.
5. Verschmelzung der o-Carbonsäure zu Indoxyl bzw. Indoxylcarbonsäure mittels Alkali.

Zu 1. Oxydation des Naphtalins mittels SO_3 zum Phtalsäureanhydrid. Diese Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}{CH{=}CH \atop CH{=}CH} + 9SO_3 \longrightarrow C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}O + 9SO_2 + 2CO_2 + 2H_2O \ ,$$

wobei die in reichlichen Mengen erzeugte SO_2 in der Technik wiedergewonnen und nach dem Kontaktprozeß auf SO_3 verarbeitet wird. Wesentlich begünstigt wird die Operation (zu der in der Regel nicht SO_3 selbst, sondern eine mehr oder minder hochprozentige Lösung desselben in H_2SO_4, sogenanntes „Oleum", benutzt wird) durch Zugabe von Hg oder seinen Salzen, die dabei eine eigentümliche, bisher noch nicht in allen Einzelheiten mit Sicherheit erkannte Rolle als Katalysatoren spielen. Als Nebenprodukte entstehen Sulfophtalsäuren, die beim Überdestillieren des Phtalsäureanhydrids zum größten Teile in der Schwefelsäure gelöst bleiben.

Zu 2. Kondensation des Phtalsäureanhydrids mit NH_3 bzw. $(NH_3)_3(CO_2)_2H_2O$ zum Imid. Sie erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>O + NH_3 \longrightarrow C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH + H_2O$$

i. F. v. $(NH_3)_3(CO_2)_2 \cdot H_2O$

und verläuft auch bei Anwendung von trocknem Ammoniakgas mit ziemlich großer Leichtigkeit.

Zu 3. Oxydation des Imids mittels NaOCl zu Anthranilsäure. Dieser Prozeß stellt eine Abart der bekannten Hofmannschen Methode dar, wonach Säureamide durch Brom und Alkali in die um 1 C ärmeren Monoalkylamine übergeführt werden können:

$$R \cdot CO \cdot NH_2 \longrightarrow R \cdot NH_2 .$$

Als Zwischenprodukte treten die Verbindungen vom Typus $R \cdot CO \cdot NH \cdot Br$ bzw. $R \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ auf:

$$R \cdot CO \cdot NH_2 + Br_2 + NaOH \longrightarrow R \cdot CO \cdot NH \cdot Br + NaBr + H_2O$$

und

$$R \cdot CO \cdot NH \cdot Br + NaOH \longrightarrow R \cdot CO \cdot NH \cdot OH + NaBr .$$

Durch Umlagerung gehen diese Oxyamide $R \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ über in die N-carbonsäuren vom Typus $R \cdot NH \cdot COOH$, aus denen durch alsbaldige Abspaltung von CO_2 die Amine $R \cdot NH_2$ hervorgehen:

$$R \cdot NH \cdot COOH \longrightarrow R \cdot NH_2 + CO_2 .$$

In Summa verläuft also der Prozeß nach der Gleichung:

$$R \cdot CO \cdot NH_2 + NaOCl + 2NaOH \longrightarrow R \cdot NH_2 + NaCl + Na_2CO_3 + H_2O .$$

Aus Phtalimid und NaOCl in Gegenwart von Alkali entstehen in analoger Weise die höchst labilen Zwischenstufen:

$$C_6H_4<^{CO \cdot NH \cdot Cl}_{COOH} , \quad C_6H_4<^{CO \cdot NH \cdot OH}_{COOH} \quad \text{und} \quad C_6H_4<^{NH \cdot COOH}_{COOH}$$

und schließlich aus dieser Carboxy-Anthranilsäure durch Ab-

spaltung von CO_2 die Anthranilsäure, gemäß der summarischen Gleichung:

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>NH + NaOCl + 3NaOH \longrightarrow$$

$$C_6H_4<{NH_2 \atop COONa} + NaCl + Na_2CO_3 + H_2O\ .$$

Zu 4. Überführung der Anthranilsäure in Phenylglycin-o-carbonsäure. Die älteste Methode bestand in der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Anthranilsäure in wäßriger Lösung, z. B. nach der Gleichung:

$$C_6H_4<{NH_2 \atop COONa} + Cl\cdot CH_2\cdot COONa \longrightarrow C_6H_4<{NH\cdot CH_2\cdot COONa \atop COOH} + NaCl\ .$$

Dieses Verfahren muß, wenn man Zersetzungen (Abspaltung von CO_2) oder die Bildung von Anthranilidodiessigsäure,

$$C_6H_4<{N(CH_2\cdot COOH)_2 \atop COOH}\ ,$$

(aus 1 Mol. Anthranilsäure und 2 Mol. Monochloressigsäure) vermeiden will, bei niedrigen Temperaturen ausgeführt werden und erfordert daher zur Vollendung der Reaktion längere Zeit — bei 40^0 mehrere Tage. Einen sehr raschen und glatten Verlauf nehmen zwei Verfahren, bei denen, statt der Monochloressigsäure, Formaldehyd (CH_2O) bzw. Formaldehyd + Bisulfit und Cyankalium zur Anwendung gelangen.

Dem Verfahren A liegen folgende Reaktionen zugrunde:

a) $$C_6H_4<{NH_2 \atop COONa} + \underset{\text{Formaldehyd-bisulfit}}{\overset{CH_2}{O} + H\cdot SO_3Na} \longrightarrow \underset{\text{methylanthranil-}\omega\text{-sulfonsaures Natron}}{C_6H_4<{NH\cdot CH_2\cdot SO_3Na \atop COONa}} + H_2O,$$

b) $$C_6H_4<{NH\cdot CH_2\cdot SO_3Na \atop COONa} + CN\cdot K \longrightarrow \underset{\omega\text{-cyanmethylanthranilsaures Natron}}{C_6H_4<{NH\cdot CH_2\cdot CN \atop COONa}} + KNaSO_3\ ,$$

c) $$C_6H_4<{NH\cdot CH_2\cdot CN \atop COONa} + H_2O + NaOH \longrightarrow \underset{\text{phenylglycin-o-carbonsaures Natron}}{C_6H_4<{NH\cdot CH_2\cdot COONa \atop COONa}} + NH_3\ .$$

Reaktion A, a) besteht in der Kondensation von anthranilsaurem Natron mit molekularen Mengen Formaldehyd-Bisulfit. Letzteres entsteht leicht in bekannter Weise aus 1 Mol. Formaldehyd (40$^0/_0$ ig) + 1 Mol. Bisulfit (von 36—40^0 Bé) durch kurzes Erwärmen in wäßriger Lösung. Auch die als methylanthranil-ω-sulfonsaures Natron bezeichnete Verbindung bedarf zu ihrer Bildung nur

einer verhältnismäßig kurzen Zeit. Bei einer Temperatur von 40° ist die Kondensation nach etwa 8 Stunden, bei einer Temperatur von 60—70° in $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden mit Sicherheit als beendet anzusehen. Da die ω-Sulfonsäure durch HNO_2 nicht gespalten wird, so läßt sich das Ende der Reaktion durch eine Diazotierungsprobe, d. h. durch Behandlung einer Probe mit Nitrit und Essigsäure, leicht erkennen. Essigsäure ist in diesem Falle der Salzsäure, die eine Spaltung der leicht zersetzlichen ω-Sulfonsäure herbeiführen könnte, vorzuziehen. Ist noch unveränderte Anthranilsäure vorhanden, so unterliegt diese der Diazotierung und liefert daher beim Eingießen der Diazotierungsflüssigkeit in sodaalkalische R-Salzlösung einen ponceauroten Farbstoff. Tritt diese Farbstoffbildung nicht, oder nur in geringem Maße ein, so kann die Reaktion A, b) stattfinden, die gleichfalls sehr rasch vonstatten geht, bei 70° in etwa 10 Minuten. Eine Prüfung des Reaktionsproduktes (vor der Weiterverarbeitung), behufs Erkennung des Endpunktes der Umsetzung, empfiehlt sich ausnahmsweise an dieser Stelle des Prozesses nicht; ist aber auch gar nicht erforderlich, weil es sich hier um eine sehr rasch und — bei Anwendung genau molekularer Mengen — nahezu quantitativ verlaufende Reaktion handelt und andererseits ein zu langes Erhitzen der Flüssigkeit zu einer Zersetzung des bereits entstandenen, aber bei höheren Temperaturen nicht ganz beständigen ω-cyanmethylanthranilsauren Natriums,

$$C_6H_4<^{NH \cdot CH_2 \cdot CN}_{COONa} ,$$

Anlaß geben könnte. Da die freie Säure in Wasser sehr schwer löslich ist, so empfiehlt es sich, dieselbe aus dem Reaktionsprodukt auszuscheiden, ehe man die Verseifung des Säurenitrils zur Phenylglycin-o-carbonsäure — s. unter A,c — vornimmt. Die Ausfällung der freien ω-Cyanmethyl-Anthranilsäure muß durch Essigsäure erfolgen, weil überschüssige Salzsäure die ausgeschiedene Säure wieder zu lösen vermag.

Das Verfahren B gestaltet sich ein wenig einfacher als das soeben unter A beschriebene, denn es gestattet, aus den 3 Komponenten Anthranilsäure, CyK und CH_2O in einer einzigen Operation das Kaliumsalz der ω-Cyanmethylanthranilsäure zu gewinnen, nach der Gleichung:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{COOH} + \overset{CH_2}{O} + KCN \longrightarrow C_6H_4<^{NH \cdot CH_2 \cdot CN}_{COOK} + H_2O .$$

Am zweckmäßigsten führt man diese Reaktion in benzolischer Lösung bzw. Suspension aus. Sie ist nach wenigen Minuten be-

endigt und mit merklicher Wärmeentwicklung verbunden. Bei normalem Verlauf soll in der Benzollösung Anthranilsäure nicht, oder wenigstens nicht in nennenswertem Betrage nachweisbar sein. Da die unter dem Benzol sich bildende wäßrige Schicht eine ziemlich reine Lösung von ω-cyanmethylanthranilsaurem Kalium darstellt, welches in der Regel bei längerem Stehen in der Kälte in großen Kristallen aus der Lösung anschießt, so kann man sie ohne weiteres durch Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge auf Phenylglycin-o-carbonsäure verarbeiten.

Zu 5. Verschmelzung der o-Carbonsäure zu Indoxyl bzw. Indoxylcarbonsäure mittels Alkali. Dieser Prozeß ist als der wichtigste und, besonders bei seiner Ausführung im kleinen Maßstabe, als der schwierigste der ganzen Indigodarstellung anzusehen. Die Reaktion verläuft bei dieser Art der Ausführung des HEUMANNschen Indigo-Verfahrens etwas abweichend von der ersten und ursprünglichen Form. Bei dieser nämlich erfolgt der Ringschluß zum Indoxyl durch eine sogenannte Kernkondensation, gemäß dem Schema:

$$C_6H_4\langle{}^{NH-CH_2}_{H\quad NaOOC} \longrightarrow H_2O + C_6H_4\langle{}^{NH}_{C}\rangle{}^{CH}_{-ONa} \quad \text{(Indoxyl-Natrium)},$$

wobei die aliphatische Carboxylgruppe in den aromatischen Kern eingreift. Im Gegensatz dazu ist es bei der Verschmelzung der Phenylglycin-o-carbonsäure die Carboxylgruppe des aromatischen Kernes, die in die Methylengruppe der aliphatischen Seitenkette eingreift, wie aus folgender Darstellung ersichtlich ist:

$$C_6H_4\langle{}^{NH-H_2C-COONa}_{CO-ONa} \longrightarrow H_2O + C_6H_4\langle{}^{NH}_{C}\rangle C{-}COONa\,,\ C{-}ONa.$$

Es entsteht also zunächst das Dinatriumsalz der Indoxyl-β- oder Indoxyl-Py(2)-Carbonsäure, entsprechend den üblichen Bezeichnungen

$$\text{Bz} \quad \text{Benzolring (1), (2), (3), (4)} \;\langle{}^{NH\ (3)=(N)}_{CH\ (1)=(\alpha)}\rangle\; CH\ (2)=(\beta) \quad \text{Py}$$

der Wasserstoffe des Indolkernes. Das carbonsaure Salz ist jedoch äußerst unbeständig und geht durch Verlust der Carboxylgruppe leicht in Indoxyl-Na über. Dieses ist gegenüber dem konzentrierten Alkali der Schmelze verhältnismäßig beständig. Erst beim Verdünnen der Schmelze mit Wasser tritt in der alkalischen Lösung durch Luftzutritt leicht die Oxydation zu Indigo ein (s. o.), ein

Prozeß, der übrigens nicht quantitativ verläuft, sondern zur Bildung von Nebenprodukten Veranlassung gibt. So ist z. B. die Entstehung von Indigrot oder Indigrubin wohl in der Weise zu erklären, daß zum Teil schon in der heißen Schmelze eine Oxydation von Indoxyl zu Isatin stattfindet:

$$C_6H_4\langle{}^{NH}_{C}\rangle CH \text{ (C–ONa)} + O_2 \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{N}_{CO}\rangle C\cdot O\cdot Na + H_2O\,,$$

Indoxyl-Na — Isatin-Na

welch letzteres sich dann mit ersterem, nach dem Schema:

$$N\langle{}^{C(OH)}_{C_6H_4}\rangle CO + HC\langle{}^{NH}_{C(OH)}\rangle C_6H_4 \rightarrow N\langle{}^{C(OH)}_{C_6H_4}\rangle C{=}C\langle{}^{NH}_{CO}\rangle C_6H_4 + H_2O\,,$$

zu einem dem Indigo zwar isomeren, aber doch stark abweichend gebauten und beschaffenen Farbstoff verbindet. Dem Indigrot dürfte übrigens, seiner Unlöslichkeit in Alkalien und seiner Nichtacetylierbarkeit halber, die tautomere Formel

$$HN\langle{}^{CO}_{C_6H_4}\rangle C{=}C\langle{}^{NH}_{CO}\rangle C_6H_4$$

zukommen.

Übungsbeispiele.

1. Phtalsäureanhydrid.

(D.R.P. 91202. Friedländer 4, 164.)

Ausgangsmaterial: 100 g Naphtalin.

Hilfsstoffe: 1500 g Schwefelsäuremonohydrat, 50 g $HgSO_4$.

Darstellung. 100 Teile Naphtalin werden mit 1500 Teilen Schwefelsäuremonohydrat und 50 Teilen Quecksilbersulfat gemischt und erwärmt, wobei sich das Naphtalin auflöst. Diese Lösung wird nun in einem Destilliergefäß weiter erhitzt. Bei etwa 200° ist der Beginn der Oxydation zu konstatieren, und bei 250° sind die Oxydationserscheinungen deutlich erkennbar: aus der dunkel gewordenen Naphtalinsulfonsäurelösung entweichen schweflige Säure und Kohlensäure. Schließlich steigert man die Temperatur auf 300° und darüber und erhitzt zweckmäßig so lange, bis der Inhalt des Destilliergefäßes dickflüssig oder ganz trocken geworden ist. Die entstandene Phtalsäure bzw. deren Anhydrid und auch ein Teil der „Sulfophtalsäure“ sowie Schwefelsäure gehen mit den entweichenden Gasen über und können in einer Vorlage aufgefangen werden. Die Phtalsäure scheidet sich aus dem Destillat beim Erkalten fast vollständig aus und läßt sich durch Absaugen davon trennen. (Eigenschaften s. S. 81.)

2. Phtalimid.

Ausgangsmaterial: 50 g Phtalsäureanhydrid.

Hilfsstoff: 60 g Ammoniumcarbonat.

Darstellung. 50 g Phtalsäureanhydrid und 60 g Ammoniumcarbonat [$(NH_3)_3 \cdot (CO_2)_2 \cdot H_2O$, Hirschhornsalz] werden im Rundkolben auf 225° erhitzt (Ölbad). Bei 100° entweichen Wasser und Kohlensäure, dann schmilzt die Masse und erstarrt zum Schluß. Sie wird in siedendem Wasser aufgenommen und darauf die Lösung filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert das Phtalimid beim Erkalten aus; Fp. 238°.

3. Anthranilsäure.

(D.R.P. 55988. Friedländer 2, 546.)

Ausgangsmaterial: 30 g Phtalimid.

Hilfsstoffe: 60 g NaOH, 300 g einer 5,06 %igen NaOCl-Lösung.

Darstellung. 30 g fein gepulvertes Phtalimid werden mit 60 g festem Natronhydrat in 210 ccm Wasser unter Kühlung aufgelöst. Dann gibt man unter ständigem Rühren 300 g einer auf 5,06 % NaOCl-Gehalt eingestellten Hypochloritlösung hinzu und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80°, bei welcher Temperatur sich die Umsetzung rasch vollzieht. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit neutralisiert man mit Salzsäure oder Schwefelsäure und gibt einen genügenden Überschuß von Essigsäure hinzu, wodurch sich ein großer Teil der entstandenen Anthranilsäure kristallinisch abscheidet. Man filtriert und wäscht die Anthranilsäure mit kaltem Wasser aus. (Eigenschaften s. S. 80.)

4. Monomethylanthranil-ω-sulfonsäure.

Ausgangsmaterial: 13,7 g Anthranilsäure.

Hilfsstoffe: 7,5 ccm CH_2O-Lösung von 40 %, 20 ccm Na-Bisulfit-Lösung von 38° Bé ($^1/_{10}$ Mol.).

Darstellung. 7,5 ccm Formaldehydlösung 40 %ig (= $^1/_{10}$ Mol.) und 20 ccm Natriumbisulfitlösung von etwa 38° Bé (= $^1/_{10}$ Mol.) werden miteinander gemischt und auf 60—70° erhitzt. Wenn der Geruch nach Formaldehyd verschwunden ist (nach etwa $^1/_4$ Stunde), wird die so erhaltene neutrale Lösung von sogenanntem oxymethylensulfonsaurem Natron,

$$CH_2<^{OH}_{SO_3Na},$$

oder wohl richtiger

$$CH_2{<}^{OH}_{O\cdot SO_2Na},$$

mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 15,9 g = $^1/_{10}$ Mol. anthranilsaurem Natron gemischt und etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Über die Erkennung des Endpunktes der Reaktion siehe oben S. 286.

Eigenschaften. Die ω-Sulfonsäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien erleidet sie eine vollkommene Zersetzung.

5. ω-Cyanmethylanthranilsäure.

Ausgangsmaterial: Eine wäßrige Lösung von $^1/_{10}$ Mol. monomethylanthranil-ω-sulfonsaurem Natron.

Hilfsstoff: 7 g CyK.

Darstellung. Methode A: Die nach 4. erhaltene wäßrige Lösung von monomethylanthranil-ω-sulfonsaurem Na versetzt man mit einer Lösung von 7 g Cyankalium in 25 ccm Wasser und erwärmt das Gemisch auf 70—80°. Nach etwa $^1/_4$ Stunde ist die Umsetzung als vollendet anzusehen, und es läßt sich die gebildete ω-Cyanmethylanthranilsäure aus der wäßrigen Lösung ihres Na-Salzes durch Zugabe von konzentrierter Essigsäure ziemlich vollkommen ausfällen.

Eigenschaften: Im reinen Zustande schmilzt die kristallisierte Säure bei 184°. Sie ist in Wasser schwer, in HCl ziemlich leicht löslich und wird durch Essigsäure aus der Lösung ihrer Alkalisalze gefällt. Einfacher ist die Darstellung des Nitrils nach

Methode B: 14 g Anthranilsäure ($^1/_{10}$ Mol.) werden in 50 ccm Benzol suspendiert. Dazu gibt man bei gewöhnlicher Temperatur 7 g möglichst fein gepulvertes Cyankalium ($^1/_{10}$ Mol.) und nach dem Durchschütteln der Suspension 7,5 ccm Formaldehyd 40%ig ($^1/_{10}$ Mol.). Unter merklicher Temperaturerhöhung bildet sich das in die untere wäßrige Schicht gehende Kaliumsalz des Nitrils.

6. Phenylglycin-o-carbonsäure.

Ausgangsmaterial: $^1/_{10}$ Mol. ω-Cyanmethylanthranilsäure.

Hilfsstoffe: 20 ccm Natronlauge 40%ig, konzentrierte HCl, 15 ccm Eisessig.

Darstellung. Das überstehende Benzol (siehe 5., Methode B) wird abgegossen und die sirupähnliche wäßrige Lösung von ω-cyanmethylanthranilsaurem Kalium mit 20 ccm konzentrierter Natronlauge (40 %ig) versetzt. Den Kolbeninhalt erhitzt man vorsichtig über dem Drahtnetz bis zum Eintritt der von stürmischer NH_3-Entwicklung begleiteten Reaktion. Nachdem dieselbe nachgelassen hat, wird behufs vollständiger Verseifung bis nahezu zum Verschwinden des Ammoniak-Geruches weiter gekocht, wenn nötig unter Zugabe von etwas Wasser, um ein vorzeitiges Festwerden der Reaktionsmasse zu verhindern. Die abgekühlte, hellblaue Lösung wird vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert (Phenolphtaleïnpapier!) und darauf mit etwa 15 ccm Eisessig angesäuert. Der abgeschiedene gelblichweiße Niederschlag von Phenylglycin-o-carbonsäure wird nach einigem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. (Eigenschaften s. S. 80.)

7. Verschmelzung der Phenylglycin-o-carbonsäure zu Indigblau.

Ausgangsmaterial: 35 g Phenylglycin-o-carbonsäure.

Hilfsstoffe: 100 g festes Ätzkali, ca. 900 g H_2SO_4 10 %ig.

Darstellung. 100 g Ätzkali werden mit 35 g Wasser in einer Nickelschale im Anthracenbade geschmolzen. Ist die Temperatur im Bade auf 290° und in der Schmelze auf 200° gestiegen, so werden 35 g Phenylglycin-o-carbonsäure feinst gepulvert eingetragen. Die Masse wird dick und breiig. Man erhöht allmählich die Temperatur des Bades auf 300°, indem man zugleich die Schale mit einem hohlen, mit Anthracen gefüllten, geheizten Deckel abschließt (vgl. S. 44). Von Zeit zu Zeit werden Proben gezogen, die man in Wasser löst und durch Aufgießen auf Filtrierpapier der Oxydation aussetzt (Bildung von Indigblau). Die Schmelze färbt sich zunächst orange und beginnt zu schäumen; man muß dann gut umrühren, um ein Übersteigen zu vermeiden. Allmählich wird sie gleichmäßig dickflüssig und wallt ruhig. Wenn die Proben keine weitere Zunahme der Farbstoffbildung erkennen lassen und die Schmelze eine rötlichgelbe Farbe angenommen hat, unterbricht man *sofort* das Erhitzen, indem man die Schale aus dem Bade entfernt und, *bedeckt*, so weit erkalten läßt, daß man sie in den Exsiccator setzen kann. Nach dem völligen Erkalten wird der harte Kuchen zerkleinert und entweder in eine gut schließende Flasche gefüllt, in der das Indoxyl-Natrium lange Zeit haltbar ist, oder behufs Aufarbeitung auf *Indigoblau* in kaltem Wasser gelöst, worauf man die Lösung mit so viel ver-

dünnter Schwefelsäure versetzt, daß sie nur noch schwach alkalisch reagiert. In die Lösung von Indoxyl-Na wird mittels der Saugpumpe oder des Gebläses so lange Luft eingeleitet, bis ein Tropfen der alkalischen Flüssigkeit, auf Fließpapier gebracht, neben dem blauen Kern des ausgeschiedenen Indigos einen farblosen, an der Luft sich nicht mehr bläuenden Rand liefert. Nach beendigter Operation wird das ausgeschiedene Indigoblau abfiltriert, mit ganz verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen.

Eigenschaften. Der Indigo stellt ein blaues und je nach der Darstellungsweise mehr oder minder kristallinisches Pulver dar, das beim Verreiben einen ausgesprochenen Kupferglanz annimmt. In Wasser ist der Farbstoff unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren und Alkalien sowie in den üblichen organischen Lösungsmitteln; als Sulfat löst er sich in einer warmen Mischung von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure. Er dient zum Färben der tierischen und pflanzlichen Fasern und muß zu diesem Zwecke in eine lösliche Form gebracht werden. Dies geschieht durch Reduktion in alkalischer Lösung, wobei die entsprechenden (Na- oder Ca-)Salze des Indigweiß entstehen. Näheres siehe im Kapitel über Indigofärberei S. 333f.

Literatur: Schultz-Julius, Tabellen Nr. 653.

II. Thioindigorot: $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}S\\CO\end{matrix}\right\rangle C{=}C\left\langle\begin{matrix}S\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$.

Seit einigen Jahren haben mehrere mit dem Indigo nahe verwandte synthetische Farbstoffe große technische Bedeutung erlangt, die durch einen Schwefelgehalt und im Zusammenhang damit durch besondere Färbe- und Echtheitseigenschaften ausgezeichnet sind. Es sind dies Abkömmlinge des Thiophens,

$$\begin{matrix}CH & - S - & \\ \| & & CH \\ CH & - CH = & \end{matrix}\;,$$

bzw. des Thionaphtens,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}S\\CH\end{matrix}\right\rangle CH\;,$$

die zum Unterschiede vom Indigo einen auffällig roten bis blauroten Farbenton besitzen. Das schwefelhaltige Analogon des Indigos ist das Thioindigorot von der Konstitution:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}S\\CO\end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix}S\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4\;,$$

das aus dem Thiophenol und der Thiophenol-o-carbonsäure,

$C_6H_5 \cdot SH$ und $C_6H_4(SH)(COOH)$,

in ganz entsprechender Weise erhalten wird wie Indigblau aus Anilin bzw. Anthranilsäure (s. o.). Es wird auch in ähnlicher Weise wie Indigo nach Art der Küpenfarbstoffe gefärbt (s. S. 333 f.), übertrifft Indigo jedoch bezüglich seiner Lichtechtheit ganz erheblich. Das Kondensationsprodukt aus Oxythionaphten (I), das dem Indoxyl (II) entspricht, und Isatin (III) wird als Thioindigoscharlach (IV)

$$C_6H_4<\overset{S}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}\geqslant CH \quad \text{oder} \quad C_6H_4<\overset{S}{\underset{CO}{}}>CH_2 \qquad\qquad C_6H_4<\overset{NH}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}\geqslant CH$$

I II

$$C_6H_4<\overset{NH}{\underset{CO}{}}>CO\,, \qquad C_6H_4<\overset{S}{\underset{CO}{}}>C = C<\overset{C_6H_4}{\underset{CO}{}}>NH$$

III IV

bezeichnet und hat, bei einem etwas weniger blaustichig roten Ton, ähnliche Färbe- und Echtheits-Eigenschaften wie das Thioindigorot.

Da die obengenannte Thiophenol-o-carbonsäure, die sogenannte Thiosalicylsäure, technisch aus Anthranilsäure bzw. aus der entsprechenden Diazoverbindung erhalten werden kann, so läßt sich die Synthese des Thioindigorots mittels der folgenden Phasen verwirklichen: Naphtalin → Phtalsäureanhydrid → Phtalimid → Anthranilsäure → Diazo-Anthranilsäure (I) → Di-Thiosalicylsäure (II) → Thiosalicylsäure (s. o.) → o-Carboxy-Phenyl-Thioglykolsäure = o-Carbonsäure der Phenylthioglykolsäure (III) → α-Oxythionaphten-β-carbonsäure (IV) → α-Oxythionaphten (V) → Thioindigorot (s. o.).

I: $C_6H_4(N(Cl){=}N)(COOH)$

II: $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot S - S \cdot C_6H_4 \cdot COOH$

III: $C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot COOH)(COOH)$

IV: $C_6H_4<\overset{S}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}\geqslant C{-}COOH$

V: $C_6H_4<\overset{S}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}\geqslant CH$

VI: $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N - NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$

VII: $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot N_2 - C_6H_3(NH_2)(COOH)$.

Die Darstellung der Anthranilsäure aus Naphtalin ist bereits oben näher erörtert worden (s. S. 284 ff.). Die Überführung der Anthranilsäure in die Diazoverbindung (I) erfolgt auf dem üblichen Wege unter Beobachtung der auf S. 70 erwähnten Vorsichtsmaßregeln, welche die Entstehung der Diazoaminoverbindung (VI) oder des isomeren Amino-Azofarbstoffes (VII) verhindern sollen. Als einfachstes Mittel genügt die Anwendung eines beträchtlichen HCl-Überschusses.

Der Entstehung der Dithio-Salicylsäure (II) aus der sogenannten Diazo-Anthranilsäure (I) liegt die Reaktion:

$$R \cdot N_2 \cdot Cl + Na \cdot S \cdot S \cdot Na + Cl \cdot N_2 \cdot R \longrightarrow R \cdot S \cdot S \cdot R + 2NaCl + 2N_2$$

zugrunde, wobei wohl als Zwischenstufe das Diazodisulfid $R \cdot N_2 \cdot S \cdot S \cdot N_2 \cdot R$ anzunehmen ist, das unter N_2-Entwicklung:

$$R \cdot N_2 \cdot S \cdot S \cdot N_2 \cdot R \longrightarrow R \cdot S \cdot S \cdot R + 2N_2$$

in die Dithioverbindung $R \cdot S \cdot S \cdot R$ übergeht.

Das Natriumdisulfid, Na_2S_2, erhält man durch Auflösen von 1 Atom S in 1 Mol. Schwefelnatrium:

$$Na_2S + S \longrightarrow Na_2S_2 (= Na \cdot S \cdot S \cdot Na).$$

Um einer Zersetzung des Na_2S_2 durch die von der Diazotierung noch vorhandene HCl vorzubeugen, ist es notwendig, die zur vollkommenen Neutralisation der HCl erforderliche Menge Natronlauge anzuwenden.

Das Natrium-Dithiosalicylat läßt sich durch Fe oder Zn leicht reduzieren zum entsprechenden Thiophenol, gemäß der Gleichung:

$$R \cdot S \cdot S \cdot R + H_2 \longrightarrow 2R \cdot S \cdot H.$$

Gleichzeitig wird der der Dithiosalicylsäure etwa noch beigemengte Schwefel durch Fe oder Zn gebunden, so daß nach vollendeter Reduktion und nach der Entfernung des Fe oder Zn (durch Ausfällung mittels Alkali und Filtration) eine S-freie Lösung von thiosalicylsaurem Natron erhalten wird, die beim Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure die reine, kristallinische und in kaltem Alkohol leicht lösliche freie Säure liefert.

Die Kondensation der Thiosalicylsäure mit der Monochloressigsäure gestaltet sich ganz analog der Synthese der Phenylglycin-o-carbonsäure (s. S. 285). Die Gefahr der Bildung eines der Anthranilidodiessigsäure entsprechenden Kondensationsproduktes aus 1 Mol. Thiosalicylsäure + 2 Mol. Chloressigsäure (s. S. 285) ist hier naturgemäß ausgeschlossen. Die Reaktion verläuft bei Anwendung der Na-Salze nach der Gleichung:

$C_6H_4(S{\cdot}Na)(COONa) + Cl{\cdot}CH_2{\cdot}COONa \longrightarrow C_6H_4(S{\cdot}CH_2{\cdot}COONa)(COONa) + NaCl$.

Die Verschmelzung der o-Carbonsäure zum α-Oxythionaphten bzw. zur α-Oxythionaphten-β-carbonsäure weist insofern eine weitgehende Ähnlichkeit mit der Indoxyl-Schmelze (aus Phenylglycin-o-carbonsäure s. S. 287) auf, als auch hier ein Eingriff der aromatischen Carboxylgruppe in die aliphatische Methylengruppe stattfindet, wodurch je nach den Reaktionsbedingungen (Temperatur und Konzentration des Alkalis) entweder das α-Oxythionaphten (V) unmittelbar erhalten wird, oder, bei vorsichtiger Verschmelzung, die entsprechende β-Carbonsäure (IV):

S — H_2 C—COOH, C=O, OH (III) $\longrightarrow$ S — C—COOH, C(OH) (IV) $+ H_2O$,

die aber, ebenso wie die Indoxyl-β-carbonsäure (s. o.), sehr leicht ein Molekül CO_2 abspaltet und daher in das α-Oxythionaphten selbst übergeht:

S — C—COOH, C(OH) $\longrightarrow$ S — CH, C(OH) $+ CO_2$.

Durch Oxydation (z. B. mittels roten Blutlaugensalzes, K_3FeCy_6) geht das α-Oxythionaphten in Thioindigorot über:

S — CH, C(OH) $+ O_2 +$ HC — S, C(OH) $\longrightarrow$ S — C=C — S, CO — CO $+ 2\,H_2O$.

Übungsbeispiel.

Thioindigorot: S — C=C — S, CO — CO.

Ausgangsmaterial: 137 g Anthranilsäure,
9,5 g Chloressigsäure.

Hilfsstoffe: 240 g konzentrierte HCl (D 1,19), Eis, 69 g $NaNO_2$ 100 %ig, 33,6 g Schwefel, 260 g $Na_2S + 9\,H_2O$, 120 g Natronlauge

von 40° Bé, 60 g calcinierte Soda, ca. 100 g Eisenpulver, 120 g Natronlauge von 40° Bé + 24 g Natronlauge von 40° Bé, 100 g festes NaOH.

Darstellung. 137 g Anthranilsäure (= 1 Mol.) werden mit 500 ccm Wasser und 240 g konzentrierter Salzsäure angerührt und unter Zusatz von Eis in bekannter Weise mit 69 g Nitrit (= 1 Mol.) in konzentrierter wäßriger Lösung diazotiert. Die so erhaltene Diazolösung läßt man in eine mit etwa 300 g Eis versetzte Lösung von 33,6 g Schwefel und 260 g Schwefelnatrium in 260 ccm Wasser, welcher vorher 120 g Natronlauge von 40° Bé zugesetzt waren, unter beständigem Rühren einfließen. Hierbei reguliert man die Temperatur durch Eiszusatz so, daß während des Einlaufes die Temperatur + 5° nicht wesentlich überschritten wird. Unter lebhaftem Aufschäumen entweicht nun der Stickstoff, und die Temperatur der Lösung steigt alsdann schnell bis auf etwa 15—25° (Bildung der Dithiosalicylsäure). Nach einigen Stunden wird mit Salzsäure angesäuert bis zur deutlich sauren Reaktion auf Kongopapier, dann wird die Dithiosalicylsäure filtriert und mit etwa 1000 ccm Wasser gewaschen. Der Filterrückstand wird unter Aufkochen mit 60 g calcinierter Soda in Lösung gebracht, die Lösung des Na-Salzes gegebenenfalls durch Filtration von Schwefel befreit und unter Zusatz von 60—100 g gemahlenem Eisen oder der entsprechenden Menge Zinkstaub einige Stunden unter Rühren zum Kochen erhitzt, bis eine mit Natronlauge versetzte und dann filtrierte Probe beim Ansäuern keinen Schwefelwasserstoffgeruch mehr erkennen läßt, sondern eine in kaltem Alkohol leicht und vollständig lösliche Fällung (von Thiosalicylsäure) gibt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird die Masse behufs Ausfällung des Fe oder Zn mit 120 g Natronlauge von 40° Bé versetzt, wieder aufgekocht und filtriert. Durch Ausfällen des Filtrats mit Mineralsäuren erhält man die Thiosalicylsäure als farblosen bis schwach gelblichen kristallinischen Niederschlag, der nach dem Erkalten filtriert und ausgewaschen wird.

15,4 g Thiosalicylsäure werden unter Zusatz von 24 g Natronlauge von 40° Bé in Wasser gelöst, mit der aus 9,5 g Chloressigsäure und der erforderlichen Menge Soda hergestellten Lösung des Natriumsalzes versetzt und gelinde erwärmt. Auf Zusatz von Säuren fällt die o-Carbonsäure der Phenylthioglykolsäure (III) in weißen Kristallen aus, die abfiltriert, gewaschen, gepreßt und getrocknet werden.

20 g o-Carboxy-Phenylthioglykolsäure werden mit wenig Wasser angerührt und bei etwa 100° in ein Gemisch aus 100 g Ätznatron und 20 ccm Wasser eingetragen. Man erhitzt nun auf 170—200° und hält bei dieser Temperatur noch etwa eine Stunde. Die er-

kaltete Schmelze wird mit Wasser gelöst bzw. verdünnt und unter Vermeidung stärkerer Erwärmung angesäuert. Die α-Oxythionaphtencarbonsäure scheidet sich dabei ab; sie wird filtriert und gepreßt. Wird die angesäuerte Masse erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, so ist die Carbonsäure in das α-Oxythionaphten übergegangen, welche sich beim Erkalten als kristallinische Masse abscheidet und in der üblichen Weise isoliert werden kann.

Will man das Schmelzprodukt unmittelbar in Thioindigorot überführen, so wird die aus 20 g o-Carboxy-Phenylthioglykolsäure und der etwa fünffachen Menge Ätznatron erhaltene Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, ein Teil des Ätznatrons durch Zusatz von Säuren abgesättigt und alsdann eine Lösung von rotem Blutlaugensalz zugesetzt, solange noch ein roter Niederschlag entsteht. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird filtriert und der Filterrückstand ausgewaschen; er kann entweder als Paste oder nach dem Trocknen als Pulver verwendet werden.[1]

[1] Wir verdanken diese Angaben einer freundlichen Privat-Mitteilung der Firma Kalle & Co. zu Biebrich a. Rh., der wir für ihr Entgegenkommen auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Fünftes Kapitel.

Anwendung der Farbstoffe in der Färberei der Spinnfasern.

Das Färben bezweckt ähnlich wie das Drucken die möglichst innige und dauernde Vereinigung der Farbstoffe mit den zu färbenden Materialien, als welche nicht nur Naturprodukte, wie Seide, Haare, Federn, Pelze, Baumwolle, Leinen, Jute, Ramie, Holz und Stroh, sondern auch künstliche Erzeugnisse, wie Leder, Papier, Celluloid, Pegamoid, Kunstseide usw. in Betracht kommen. Vom Drucken unterscheidet sich der Prozeß des Färbens dadurch, daß beim Färben in der Regel, durch Eintauchen des Materials in das „Farbbad", eine mehr oder minder gleichmäßige Verteilung des Farbstoffes auf dem gefärbten Material (falls dieses selbst eine einheitliche Zusammensetzung aufweist) stattfindet, während beim Drucken das Material nur an einzelnen, dem Druckmuster entsprechenden Stellen und meist nur auf einer Seite mit Farbe versehen wird. Von großer Bedeutung sind die organischen Farbstoffe für die Färberei auf tierischen und pflanzlichen Fasern.

Die Farbstoffe nun, wie sie von den Fabriken in den Handel gebracht werden, stellen fast durchgehends pulverförmige Substanzen dar, die mehr oder minder deutlich ihre kristallinische Struktur erkennen lassen und sich meist in Wasser, besonders heißem, leicht lösen. Daneben gibt es auch solche, die sich im Zustande eines halbflüssigen Teiges (Paste) befinden; das sind in der Regel die in Wasser schwer löslichen oder unlöslichen Farbstoffe, wie z. B. Alizarin und seine Abkömmlinge, Indigo, die Gallocyanine usw. Derartige unlösliche Farbstoffe müssen vor dem Eintrocknen sorgfältig bewahrt werden, da sie anderenfalls nicht leicht wieder in den Zustand der für das Färben erforderlichen äußerst feinen Verteilung gebracht werden können.

Vielfach stellen die Handelsprodukte nicht einheitliche chemische Stoffe dar, sondern es sind ihnen indifferente Substanzen beigemischt,

die dazu dienen, die Farbstoffe „zu stellen", d. h. auf eine ganz bestimmte, einem gewissen „Typ" entsprechende Farbstärke zu bringen, ihn also typgerecht zu machen. Als Beimischungen werden meist Koch- und Glaubersalz, bisweilen auch Dextrin und ähnliche lösliche organische Substanzen verwendet.

Des öfteren sind die Farbstoffe des Handels auch insofern keine einheitlichen Substanzen, als sie nur ein inniges Gemisch von zwei oder mehreren Farbstoffen darstellen, dem Hauptfarbstoff und den nach Bedarf ihm hinzugefügten Nuancierfarbstoffen, die die Einstellung auf den Farbenton des Typs ermöglichen. Auch mischt man für die Zwecke der Färberei meist mehrere Farbstoffe zusammen, um gerade in Mode befindliche oder sonst gewünschte Töne hervorzurufen (Misch- oder Modefarben). Einige Farbstoffe eignen sich wegen ihres leuchtenden Tones dazu, um anderen weniger lebhaften das Stumpfe ihres Aussehens zu nehmen. Dies erreicht man in der Weise, daß man die ursprünglichen Färbungen nachträglich mit dem schöneren Farbstoff überfärbt. Man nennt das „Übersetzen", „Aufsetzen" oder „Schönen".

Auf sehr auffällige Verschiedenheiten wird man stoßen, wenn man versucht, mit den in Wasser gelösten oder suspendierten Farbstoffen zu färben. Diese Verschiedenheiten äußern sich vor allem in zwei Richtungen: auf der einen Seite wird man bemerken, daß ein und derselbe Farbstoff den verschiedenartigen Gespinstfasern (Wolle, Baumwolle, Seide usw.) gegenüber ein wesentlich abweichendes Verhalten, insbesondere hinsichtlich des Färbevermögens, aufweist; und andererseits wird man die Wahrnehmung machen, daß zwei oder mehrere unter sich verschiedene Farbstoffe, selbst wenn sie äußerlich die größte Ähnlichkeit zeigen, ein und demselben Fasermaterial, also z. B. einem baumwollenen Gewebe, gegenüber nichts weniger als eine gleichmäßige Neigung, dasselbe anzufärben, an den Tag legen. Man wird ferner die Erfahrung machen, daß gewisse Zusätze zum Farbbad (z. B. Seife, Soda, Essigsäure, verdünnte Schwefelsäure, Bisulfat) diese Neigung in sehr unterschiedlicher Weise beeinflussen. In dem einen Falle wird ein solcher Zusatz die Aufnahme des Farbstoffes durch die Faser begünstigen; im anderen Falle wird der nämliche Zusatz das Färbevermögen anscheinend erheblich beeinträchtigen.

Alle diese Tatsachen sind von außerordentlich großer Bedeutung für die Färbereitechnik insofern, als sie danach zu trachten hat, ihre Färbemethoden dem verschiedenartigen Verhalten der Farbstoffe anzupassen. Hierbei ist auch die Form, in der die zu färbende Faser dem Färbeprozeß unterworfen wird, von nicht geringem Einfluß.

In vielen Fällen wird es von großer Bedeutung sein, ob die Faser in losem Zustand als Kammzug oder in Strangform als Garn, oder in aufgewickeltem Zustande als Cops, oder als Gewebe im Stück usw. zur Anwendung gelangt.

Was die Farbkraft anlangt, so ist es auffallend, daß diese, wenn man die einzelnen Farbstoffe aus verschiedenen Klassen oder Gruppen, natürlich in reinem, d. h. unvermischtem Zustande, miteinander vergleicht, bisweilen sehr starke Schwankungen aufweist, so daß, aufs Molekül berechnet, sehr verschiedene Mengen nötig sind, um mit allen die gleiche Intensität der Färbung zu erzielen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß diese Eigenschaft, die die Bewertung und technische Verwendbarkeit der Farbstoffe aus leicht ersichtlichen Gründen in hohem Maße beeinflußt, durch die Stärke der Chromophore und in nicht unerheblichem Maße auch durch ihre relative Stellung zu den auxochromen Gruppen bedingt ist.

Ein eigentümlicher Unterschied macht sich bisweilen auch in der Richtung bemerkbar, daß der nämliche Farbstoff, das eine Mal auf pflanzlicher, das andere Mal auf tierischer Faser gefärbt, ziemlich stark im Ton abweichende Färbungen erzeugt. Ein wesentlicher Unterschied in der Stärke und im Farbenton tritt besonders bei den Alizarinfarbstoffen dann zutage, wenn man sie einerseits auf gebeizter, andererseits auf ungebeizter Faser auffärbt. Weitere Unterschiede, abgesehen von der Löslichkeit der Farbstoffe, betreffen die Art, wie sie von der Faser aufgenommen werden, ob rasch oder langsam, ob sie vollständig „aufziehen" oder nur unvollkommen, so daß das Farbbad nicht „erschöpft" wird, und ob sie lebhafte oder stumpfe Töne liefern.

Wenn es sich darum handelt, eine Übersicht über die verschiedenen Färbemethoden zu geben, so kann man hierbei nach den folgenden drei Gesichtspunkten verfahren: entweder man teilt

a) die Färbemethoden ein mit Rücksicht auf das zu färbende Fasermaterial, z. B. in Methoden zum Färben der Wolle, der Baumwolle, der Seide usw., oder man wählt

b) die einzelnen Farbstoffklassen zum grundlegenden Einteilungsprinzip, betrachtet also, wie dies z. B. bei den Azofarbstoffen in kurzen Andeutungen geschehen ist (vgl. S. 138 f.), die verschiedenen Methoden, die zum Färben derselben in Betracht zu ziehen sind, oder

c) man läßt, indem man zunächst ganz absieht sowohl von den Fasermaterialien als auch von den Farbstoffen, nur die mechanischen und chemischen Vorgänge, die bei der Herstellung der

Färbungen in Betracht kommen, den Ausschlag geben. Danach würde man etwa in folgender Weise unterscheiden:

1. Methoden der direkten Färbungen,
2. Methoden der Beizenfärbungen und
3. Methoden der Entwicklung von Färbungen auf der Faser.

Es dürfte dem besseren Verständnis der Färbemethoden förderlich sein, wenn wir, zunächst dem unter c) erwähnten Gesichtspunkte folgend, in kurzen Zügen rein äußerlich die verschiedenen Arten des Färbens ins Auge fassen.

1. Das direkte Färben.

Dasselbe stellt die einfachste Art des Färbens vor. Hierbei wird der Farbstoff, fast durchgehends im Wasser gelöst, aus meist kochendem Bade direkt von der Faser aufgenommen, und zwar ohne Vermittlung irgend einer Beize. Es werden hingegen in der Regel dem Farbbade Stoffe zugesetzt, die das „Aufgehen" des Farbstoffes auf die Faser erleichtern (s. o. S. 299); jedoch verbleiben diese Hilfsstoffe nicht bei dem gefärbten Material, sondern werden (nach dem Färben) durch Wasser mehr oder minder vollständig wieder entfernt. Die tierische Faser ist gegen Alkalien, die pflanzliche gegen Säuren, besonders in der Siedehitze, sehr empfindlich. Danach sind die Zusätze zu bemessen. Wolle wird demgemäß meist aus saurem Bade (unter Zusatz von Schwefelsäure, Bisulfat, Essigsäure usw.) gefärbt. In Fällen, wo Wolle gleichzeitig mit Baumwolle gefärbt werden soll (Halbwollfärberei), ist man dagegen vielfach genötigt, aus neutralem oder schwach alkalischem Bade (unter Zusatz von Borax oder Natriumphosphat) zu färben. Der Wolle ähnlich verhält sich die Seide; sie wird also auch aus schwach saurem (z. B. essigsäurehaltigem) Bade gefärbt. Eine besondere Art der Seidenfärberei besteht in der Verwendung der beim Entbasten der Rohseide (mittels Seife) erhaltenen „Bastseife". Diese wird, um ihr einen Teil ihrer Alkalinität zu nehmen, vor ihrer Verwendung mit Säure (Schwefel- oder Essigsäure) versetzt, und man spricht alsdann von einem Färben im „gebrochenen Bastseifenbade". Auch beim Färben von Halbseide (Seide + Baumwolle) verwendet man neutrale oder schwach alkalische (mit Acetat versetzte) Bäder. Leder wird meist aus saurem Bade gefärbt. Es darf nicht zu hoch erhitzt werden, und daher färbt man es vielfach durch Bürsten mit der Farbstofflösung. Baumwolle, die von allen Pflanzenfasern die bei weitem größte

Bedeutung hat, wird im neutralen Bade oder unter Zusatz von Seife, Soda, Schwefelnatrium usw. gefärbt, meist unter weiterem Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz, die eine Art aussalzende Wirkung auf den Farbstoff ausüben und ihn dadurch auf die Faser treiben.

Die anderen dem Pflanzenreich entstammenden, also cellulosehaltigen Fasermaterialien verhalten sich, entsprechend ihrer nahen chemischen Verwandtschaft mit der Baumwolle, im großen und ganzen ähnlich wie diese.

2. Das Beizenfärben.

Dasselbe beruht auf der Bildung eines in Wasser unlöslichen Farblackes und ist von großer Bedeutung für die Erzeugung solcher Färbungen, an die besonders hohe Anforderungen bezüglich der Echtheit gestellt werden. Es wird weiter unten die Methode der Lackbildung durch „Nachbehandlung" mit gewissen Metallverbindungen erwähnt werden. Der umgekehrte Weg besteht darin, daß man die Faser erst mit einer Beize versieht und nun durch das Zusammenbringen mit einem „Beizen-Farbstoff" die Bildung des Lackes auf der Faser ermöglicht. Als Beizen verwendet man teils einheitliche Metalloxyde, teils stellt man gemischte Lacke aus zwei oder mehreren Metalloxyden her, z. B. Tonerde-Kalk, Nickel-Magnesium-Oxyd usw. Die wichtigsten Metallbeizen für Wolle sind Chrom, Aluminium und Eisen; für Seide Chrom, Eisen, Aluminium und Zinn; für Baumwolle Aluminium und Chrom (über Kupfer s. S. 304). In neuerer Zeit sind noch weitere Metalle, z. B. aus der Gruppe der seltenen Erden, vorgeschlagen worden. Auch gewisse organische Säuren beteiligen sich an der Lackbildung, indem sie die Entstehung unlöslicher Komplexe begünstigen. Die wichtigsten (für Baumwolle) sind die Tannine und Tannine in Verbindung mit Brechweinstein oder Sb-Doppel-Laktaten, sowie das (mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte) Oliven- und Ricinusöl, das sogenannte Türkischrotöl (s. Näheres S. 324). Methoden, die Faser vor dem Färben zu beizen, sind in großer Zahl ausgebildet worden. Einzelne derselben finden sich auf S. 319, 327 ff. näher beschrieben. Von untergeordneter Bedeutung ist das Beizen der Wolle mit Thiosulfat und Schwefelsäure, wobei der in fein verteilter Form niedergeschlagene Schwefel mehr oder minder mechanisch wirkt.

3. Die Entwicklung von Färbungen auf der Faser.

Diese an sich schon lange bekannte Methode, die z. B. bei der schon im Altertum geübten Indigofärberei zur Verwendung gelangte,

hat in der letzten Zeit für die Erzeugung von mehr oder minder echten Färbungen, sowohl auf der pflanzlichen als auch auf der tierischen Faser, eine große Bedeutung gewonnen und wird in sehr mannigfacher Weise zur Ausführung gebracht.

Bei der Entwicklung von Färbungen auf der Faser kann man zwei Abarten unterscheiden, entweder

a) man bildet den Farbstoff zunächst außerhalb der Faser, alsdann erst bringt man ihn oder seine Leukoverbindung mittels direkter Färbung auf die Faser und entwickelt schließlich die endgültige Färbung aus der zunächst erhaltenen direkten Färbung durch Nachbehandlung mit geeigneten Reagenzien, oder

b) man bildet den Farbstoff aus seinen vorher getrennten Bestandteilen (Komponenten), jedoch in der Weise, daß man dabei den Ort seiner Erzeugung auf bzw. in die Faser verlegt.

Das Verfahren 3a) kann nun wiederum in mindestens vier verschiedenen Formen ausgeführt werden. Man kann unterscheiden:

α) die Erzeugung von Farblacken auf der Faser durch nachträgliche Einwirkung von Metallverbindungen auf die Ausfärbungen; β) die Einwirkung von Oxydationsmitteln (ohne Bildung von Farblacken) oder auch von solchen Verbindungen auf die Farbstoffe, welche mit denselben unter Bildung neuer Kondensationsprodukte reagieren; γ) die Diazotierung der Farbstoffe auf der Faser und ihre Kupplung mit Azokomponenten; δ) die Küpenfärbung.

α) Was die erste Art der Nachbehandlung angeht, so kommen als lackbildend hier vor allem in Betracht die Verbindungen des Chroms und Kupfers, wie Bichromat, Chromacetat, Fluorchrom, Kupfersulfat und Kupferacetat. Dieses auch auf die eigentlichen Beizenfarbstoffe (s. o.) häufig angewandte Färbeverfahren hat im letzten Jahrzehnt große Bedeutung für eine umfangreiche und technisch wichtige Gruppe von Azofarbstoffen erlangt, die man in der Weise auf der (Woll-)Faser befestigt, daß man sie nach Beendigung des Ausfärbens im alten Bade — also nach dem sogenannten „Einbadverfahren“ — einer Nachbehandlung, vor allem mit Bichromat und Schwefelsäure, unterwirft, wodurch sehr echte Färbungen entstehen. Meist ist mit dieser Chromlackbildung eine mehr oder minder erhebliche Änderung des ursprünglichen Farbentons, z. B. von Rot nach Blauviolett oder Schwarz verbunden, die wohl auf eine gleichzeitige Oxydation des Farbstoffmoleküls zurückzuführen ist.

Von Interesse ist, daß zahlreiche Substanzen, die an sich weder Farbstoffe, noch überhaupt gefärbt sind, vor allem z. B. ge-

wisse Naphtalinderivate, die Eigenschaft besitzen, aus saurem Bade auf Wolle zu ziehen und durch Nachbehandlung mit Bichromat sehr echte und wertvolle Färbungen zu liefern. Eine der wichtigsten unter diesen Verbindungen, die man den Leukoverbindungen an die Seite stellen könnte, ist das Chromogen I, die Chromotropsäure = 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-Disulfonsäure (s. S. 38).

Außer denjenigen Farbstoffen, die zur Lackbildung einer gleichzeitigen Oxydation bedürfen (s. o.), gibt es eine große Zahl von solchen, die auf Grund ihrer besonderen chemischen Konstitution imstande sind, ohne weiteres mit Metallverbindungen sehr echte Lacke zu bilden (s. Näheres in dem Abschnitt VI. Anthracenfarbstoffe, S. 207). Diese werden in der Regel mit Chromisalzen, besonders mit Fluorchrom, oder mit Bichromat in Gegenwart eines Reduktionsmittels (Weinstein) nachbehandelt, was durchgehends eine wesentliche Steigerung der Echtheitseigenschaften zur Folge hat.

Zu den direkt auf Beizen ziehenden Azofarbstoffen gehören vor allem diejenigen, die den Salicylsäurerest enthalten, außerdem auch viele der sogenannten o-Oxyazofarbstoffe, wie sie insbesondere bei der Verwendung des o-Aminophenols, -naphtols und ihrer Derivate als Diazokomponenten erhalten werden (vgl. S. 126).

Ein besonders auf dem Gebiete der Baumwollfärberei sehr häufig angewandtes Verfahren ist die Nachbehandlung mit Kupfersulfat, wodurch in vielen Fällen besonders die Licht- und Waschechtheit erheblich verbessert wird. Außer dem „Nachkupfern" wird auch, besonders bei den Schwefel- und Azofarbstoffen (Salzfarben), das „Nachchromieren" der Baumwollfärbungen angewandt.

β) Die zweite Art der Nachbehandlung besteht einerseits in der Anwendung eines Oxydationsmittels, wie Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd, auch Permanganat usw.; dadurch wird nicht die Bildung eines Farblacks bezweckt, sondern vielmehr die Überführung des Farbstoffes in eine andere Form, in der er den Einflüssen, die seine Unveränderlichkeit auf der Faser gefährden, besser zu widerstehen vermag. Etwas ähnliches gilt andererseits bezüglich der Einwirkung derjenigen Substanzen, die, vermöge ihrer großen Reaktionsfähigkeit, mit den auf der Faser befindlichen Farbstoffen neue Produkte bilden, die meist infolge ihrer Schwerlöslichkeit eine erhöhte Widerstandsfähigkeit besonders gegen Wäsche besitzen. Derartige Körper sind z. B. die Diazoverbindungen, der Formaldehyd und das sogenannte Solidogen II, ein Derivat des p-Aminobenzylanilins, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, das analog diesem mit Aminen und Phenolen reagiert, entweder unter Bildung von

Diamino- bzw. Aminooxydiphenylmethanderivaten, oder von Aminobenzylbasen bzw. Phenol-äthern,

$$H_2N \cdot R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R' \quad \text{bzw.} \quad H_2N \cdot R \cdot CH_2 \cdot O \cdot R'.$$

γ) Die auf der Faser auszuführende Diazotierung solcher Farbstoffe, die in normaler Weise diazotierbare Aminogruppen besitzen, und die weitere Kupplung der so gebildeten Diazoverbindungen mit geeigneten Azokomponenten, wie β-Naphtol, Resorcin, m-Phenylendiamin u. dgl. sei an dieser Stelle, in Ergänzung der Ausführungen von S. 125 f. geschildert am Beispiel des Farbstoffes aus Benzidin (tetrazotiert) + 2 Moleküle 2,8,6-Aminonaphtolsulfonsäure (γ), alkalisch kombiniert, von der Formel:

OH HO
H_2N —N=N— —N=N— NH_2
SO_3Na NaO_3S

Diaminschwarz (s. S. 155 f.)

Diazotiert und mit m-Phenylendiamin entwickelt liefert dieser Disazofarbstoff den Tetrakisazofarbstoff

ON ON
-N=N- -N=N- -N=N- -N=N-
H_2N NH_2 SO_3Na NaO_3N H_2N NH_2

Dieser Tetrakisazofarbstoff läßt sich mittels p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, nach dem Verfahren 3a β, weiter entwickeln zu dem Hexakisazofarbstoff

OH
—N=N— —N=N— —N=N—
NaO_3S H_2N NH_2 NO_2

OH
—N=N— —N=N— —N=N—
NaO_3S H_2N NH_2 NO_2

δ) Das Küpenfärben. Dasselbe besteht darin, daß man einen an sich meist schwer- oder unlöslichen Farbstoff durch Reduktion in eine wasserlösliche Form überführt, ihn in dieser Form auf die Faser bringt und schließlich durch Oxydation den ursprünglichen Farbstoff regeneriert, der sich, festhaftend, auf seiner Unterlage niederschlägt. Dieses Verfahren kommt hauptsächlich für Indigo

und die Abkömmlinge des Oxythionaphtens (das Thioindigorot und den Thioindigoscharlach) und ferner für die aus Anthrachinonderivaten erhältlichen Küpenfarbstoffe (Indanthren, Flavanthren, Melanthren, die Benzanthrone usw.) in Betracht. Von ganz untergeordneter Bedeutung ist es für das sogenannte Indophenol- oder α-Naphtol-Blau. Was den Indigo (I) anlangt, so geht dieser, obwohl an sich in Wasser vollkommen unlöslich, durch Reduktion in das als Alkali- oder Kalksalz leicht lösliche Indigweiß (II) über:

$$C_6H_4<{NH \atop CO}>C=C<{NH \atop CO}>C_6H_4 + H_2 \longrightarrow$$

I

$$C_6H_4<{NH \atop C(OH)}>C-C<{NH \atop C(OH)}>C_6H_4$$

II

Indigweiß.

In diesem Zustande wird er von der Woll- oder Baumwollfaser leicht aufgenommen und durch Oxydation, die schon an der Luft außerordentlich rasch erfolgt, in den unlöslichen Indigo zurückverwandelt.

3 b) Das oben unter 3 a (β und γ) beschriebene Verfahren zur Gewinnung von Polyazofarbstoffen auf der Faser, durch weitere Nachbehandlung entwickelter Färbungen mit Diazolösungen, hat in einer vereinfachten Form für die Erzeugung von Mono- und Disazofarbstoffen auf der Faser Bedeutung erlangt. Der wichtigste auf diese Art erhaltene Monoazofarbstoff ist das Paranitranilinrot oder Pararot, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (vgl. S. 338), welches dadurch entsteht, daß ein mit β-Naphtolnatrium, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot Na$, getränktes Gewebe durch eine Lösung von diazotiertem p-Nitranilin hindurchgeführt wird, wobei auf der Faser die sofortige Kupplung zu einem roten Farbstoff erfolgt, der als billiger Ersatz des Alizarinrots (des sog. Türkischrots) dient.

In ganz analoger Weise erhält man bei Verwendung der Diazoverbindung aus α-Naphtylamin durch Kupplung mit β-Naphtol auf der Faser ein sehr schönes blaustichiges Rot, das sogenannte α-Naphtylamin-Bordeaux oder -Granat. Diese Methode der Färbung beruht, wie man sieht, auf der großen Reaktionsfähigkeit zwischen Diazo- und Azokomponente; sie ist daher in allen Fällen anwendbar, in denen durch Auswahl geeigneter Verbindungen die Voraussetzungen für einen ähnlich raschen Verlauf der Farbstoffbildung

gegeben sind. Dies trifft z. B. zu bei der Erzeugung gewisser Thiazin- und Oxazinfarbstoffe auf der Faser, obwohl die Methode in dieser Richtung bei weitem nicht die praktische Bedeutung erlangt hat, wie die oben genannte Erzeugung von Pararot und α-Naphtylamin-Bordeaux.

Von großer technischer Bedeutung ist hingegen die Erzeugung von Anilinschwarz auf Baumwolle und Halbwolle (für reine Wolle kommt Anilinschwarz weniger in Betracht), die auf der Oxydationsfähigkeit des Anilins und Para-Aminodiphenylamins durch Chlorate und Blutlaugensalz beruht. In neuerer Zeit ist zum Anilinschwarz noch das Paraminbraun getreten, das in ganz analoger Weise wie Anilinschwarz durch Oxydation des p-Phenylendiamins auf der Faser entwickelt wird.

Einen Überblick über die oben besprochenen Färbemethoden gewährt die nachfolgende Tabelle. Es sei hierzu ausdrücklich bemerkt, daß die praktische Ausführung der zahlreichen Variationen selbstverständlich nicht nur von den wechselnden Eigenschaften der zahlreichen, für die einzelnen Prozesse in Betracht kommenden Farbstoffe, sondern in gleichem oder vielleicht in noch höherem Maße von der Art und Beschaffenheit des zu färbenden Fasermaterials abhängig ist. Es wird sich daher alsbald zeigen, daß es einen sehr erheblichen Unterschied ausmacht, ob es sich bei der Ausführung direkter Färbungen um Wolle oder um Baumwolle handelt. Das gleiche gilt z. B. für die Küpen- und Beizenfärbungen oder die Erzeugung von Anilinschwarz usw.

Ordnet man nunmehr den verschiedenen Färbemethoden die entsprechenden Farbstoffklassen oder -Gruppen zu, die bei der Ausführung jener Methoden Anwendung finden, so ergibt sich das in der Übersicht auf S. 308 u. 309 wiedergegebene Schema.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß die in diesem Schema aufgezählten Färbemethoden nicht alle die gleiche praktische Bedeutung besitzen und daß es auf der anderen Seite noch eine Reihe von Möglichkeiten des Färbens gibt, die im Schema nicht den entsprechenden Ausdruck gefunden haben. Doch dürfte diese Übersicht genügen, um eine ungefähre Vorstellung zu geben von der Mannigfaltigkeit, wie sie bedingt ist durch das Fasermaterial, die Farbstoffe und nicht zum mindesten durch die mit dem Färben verfolgten besonderen Zwecke. Über den letzteren Punkt wird im Abschnitt über die Echtheit der Färbungen noch näheres mitzuteilen sein.

Aus der Übersicht ergeben sich etwa 11 Färbemethoden (s. S. 310), die einzeln für sich besprochen und an Beispielen erläutert werden sollen.

Übersicht über die Färbemethoden für Spinnfasern.

Methode	Farbstoffgruppe	Farbstoffe
A. Methoden der direkten Färbung.	1. Basische Farbstoffe für Wolle.	Triphenylmethanfarbstoffe (Fuchsin, Malachitgrün, Auramin). Ammonium- und Azonium-Azofarbstoffe (Janusfarben, Indoinblau). Azine, Thiazine, Oxazine, Akridine, Xanthenfarbstoffe (Safranin, Methylenblau, Meldolablau, Akridingelb, Rhodamin).
	2. Saure Farbstoffe für Wolle.	Monoazofarbstoffe (Kristallponceau). Prim. und sek. Disazofarbstoffe (Naphtolblauschwarz, Naphtolschwarz). Pyrazolonfarbstoffe (Tartrazin). Nitrofarbstoffe (Naphtolgelb S).
	3. Salzfarben für Baumwolle und Wolle (Halbwolle).	Farbstoffe aus p-Diaminen (Kongorot, Diaminviolett, Halbwollschwarz).
	4. Schwefelfarbstoffe für Baumwolle.	Immedialschwarz, Schwefelschwarz.
B. Methoden der Beizenfärbung, d. h. des Färbens der vorgebeizten Faser.	1. Beizenfarbstoffe für Wolle und Baumwolle.	Oxyketonfarbstoffe (Alizarin, Naphtazarin, Alizaringelb, Holzfarben). Beizenfärbende Thiazinfarbstoffe (Brillantalizarinblau). " Oxazinfarbstoffe (Gallocyanine). " Azofarbstoffe (Beizengelb). " Triphenylmethanfarbstoffe (Chromviolett).
	2. Basische Farbstoffe für Baumwolle.	Triphenylmethanfarbstoffe (Kristallviolett). Azinfarbstoffe (Safranin). Oxazinfarbstoffe (Meldolablau). Thiazinfarbstoffe (Methylenblau). Ammonium- und Azoniumazofarbstoffe (Janusfarben, Safraninazofarbstoffe). Akridinfarbstoffe (Akridingelb).

C. Methoden der Entwicklung der Färbungen auf der Faser.	1. Entwicklung der endgültigen Färbungen durch Nachbehandlung der ursprünglichen Färbungen auf der Faser.	α) Erzeugung von Metalllacken (eventuell unter gleichzeitiger Oxydation des Farbstoffes auf der Faser).	der Faser, z. B. durch Bichromat oder Fl_3Cr entwickelt werden (Alizarinrot S). b) Nachchromierbare Azofarbstoffe (Chromotrop 6 B, Säure-Alizarinschwarz).
		β) Erzeugung schwer löslicher Verbindungen durch Oxydation oder Kondensation.	Salzfarben. Schwefelfarben.
		γ) Diazotierung und Kupplung auf der Faser.	Aminoazofarbstoffe aus p-Diaminen, Salzfarben (Diaminschwarz).
		δ) Verküpen der Farbstoffe und Reoxydation auf der Faser.	Küpenfarbstoffe (Indigo, Indophenolblau, Thio-Indigorot).
	2. Entwicklung der Färbung durch Erzeugung der Farbstoffe aus ihren Bestandteilen auf der Faser.	Azofarbstoffe (Pararot, α-Naphtylaminbordeaux), Oxazine (Nitrosoblau), Oxydationsfarbstoffe (Anilinschwarz, Paraminbraun).	

Färbemethoden.

1. Färben der Wolle mit basischen Farbstoffen.

2. Färben der Wolle mit sauren Farbstoffen.

3. Färben der Wolle und der Baumwolle mit Salzfarben.

4. Färben der Baumwolle mit Schwefelfarbstoffen.

5. Färben der vorgebeizten Wolle oder Baumwolle mit den eigentlichen Beizenfarbstoffen (hierbei werden die Methoden des Beizens der Wolle und der Baumwolle mit Metalloxyden besprochen werden).

6. Färben der mit Tannin und Brechweinstein gebeizten Baumwolle mit basischen Farbstoffen.

7. Erzeugung von Beizenfärbungen auf Wolle durch Nachbehandlung der direkten Färbungen mit Metallverbindungen.

8. Erzeugung echter Färbungen auf Baumwolle durch Nachbehandlung der nach Methode 3 und 4 erhaltenen direkten Färbungen (Oxydation oder Kondensation der Farbstoffe auf der Faser).

9. Erzeugung echter Färbungen auf Baumwolle durch Diazotierung von Aminoazofarbstoffen auf der Faser und Kupplung der entstandenen Diazoverbindungen mit Azokomponenten.

10. Küpenfärbungen auf Wolle und Baumwolle.

11. Erzeugung von Farbstoffen aus ihren Bestandteilen auf der Faser (Wolle und Baumwolle).

Es mag an dieser Stelle vorausgeschickt werden, daß es in der Färbereipraxis üblich ist, die Gewichtsmengen der zum Färben benutzten Ingredienzien in Prozenten des zu färbenden Materials auszudrücken. Wenn also von einer 5 %igen Färbung des Farbstoffes X auf Wolle die Rede ist, so will das besagen, daß auf je 100 g Wolle 5 g Farbstoff angewendet worden sind. Wenn es ferner heißt, daß man im Laufe des Färbens 4 % Schwefelsäure dem Farbbade hinzufügen soll, so hat dies nicht etwa den Sinn, daß aus einer 4 %igen Schwefelsäure gefärbt werden soll, sondern man will dadurch ausdrücken, daß auf je 100 g Wolle 4 g Schwefelsäure 100 %ig oder 20 g einer 20 %igen Schwefelsäure anzuwenden sind.

Im allgemeinen ist man in der Praxis aus leicht ersichtlichen Gründen bestrebt, in einem Farbbade von bestimmtem Volumen möglichst viel Material zu färben; jedoch sind diesem Bestreben, die Färbeapparate auszunutzen, gewisse Grenzen gezogen, so daß z. B. auf 1 kg Wolle mindestens 20 l Flotte anzuwenden sind.

In den meisten Fällen ist das Verhältnis aber noch wesentlich ungünstiger. Durchschnittlich kann man rechnen, daß in 1 cbm

Flotte etwa 20—30 kg Wolle oder etwa 40—50 kg Baumwolle gefärbt werden können.

Bei der Herstellung der Farbbäder für das Ausfärben im kleinen verfährt man am zweckmäßigsten folgendermaßen: Man wägt ca. 0,5 g des Farbstoffes ab — angenommen 0,561 g — und löst die abgewogene Menge in der tausendfachen Menge Wasser — in dem angenommenen Falle also in 561 ccm Wasser; auf diese Weise erhält man eine 1 ‰ ige Farbstofflösung. Sollen nun z. B. 19,7 g Wolle mit 2 % Farbstoff gefärbt werden, so ergibt sich die Menge der zum Färben erforderlichen Farbstofflösung leicht aus der Formel:

$$\frac{2 \cdot 19{,}7 \cdot 1000}{100} = 2 \cdot 197 = 394 \text{ ccm.}$$

Fügt man diesen 394 ccm Farbstofflösung noch etwa 300 ccm Wasser hinzu, so erhält man ein Farbbad von ca. 700 ccm, also etwa das 35 fache des zu färbenden Materials.

1. Färben der Wolle mit basischen Farbstoffen.

In diesem Falle handelt es sich darum, eine feste Verbindung zwischen der Wollfaser und der Farbstoff b a s e herbeizuführen. Die Wolle besitzt bekanntlich amphoteren Charakter, d. h. sie ist eine Eiweißverbindung, die die Eigenschaft sowohl einer Säure als auch einer Base besitzt. Aus diesem Grunde vermag die Wollfaser sowohl mit Basen als auch mit Säuren salzartige Verbindungen einzugehen. Beim Färben der Wolle mit basischen Farbstoffen gelangt also folgende Reaktion zur Verwirklichung:

$$\text{Wollfaser} + \underbrace{(\text{Farbbase} + \text{Säure})}_{\text{Farbstoff}} \longrightarrow \underbrace{(\text{Wollfaser} + \text{Farbbase})}_{\text{Woll-Färbung}} + \text{Säure.}$$

Es geht aus dieser Reaktionsgleichung ohne weiteres hervor, daß es bei dieser Art des Färbens — eine alkalifreie Wolle vorausgesetzt — eines Zusatzes von Säure nicht bedarf; im Gegenteil würde ein Zusatz von Säure das Verteilungsgleichgewicht der Farbbase zwischen Wollfaser und Mineralsäure zugunsten der letzteren verschieben, d. h. das Aufziehen des Farbstoffes aus dem Farbbad auf die Faser verzögern. Eine derartige Verzögerung des Aufziehens ist beim Färben der basischen Farbstoffe auf Wolle — abgesehen von solchen Farbstoffen, die leicht unegal färben — um so weniger angezeigt, als die Affinität der Farbstoffbasen zur Wollfaser in der Regel n i c h t so ausgeprägt ist, daß der durch das obige Reaktionsschema angedeutete Prozeß q u a n t i t a t i v im Sinne des Pfeiles von links nach rechts verläuft. Es stellt sich vielmehr, wie schon oben bemerkt, ein Gleichgewicht ein, welches durch eine mehr oder minder

starke Färbung des Bades gekennzeichnet ist. Die Temperatur beim Färben der Wolle mit basischen Farbstoffen soll in der Regel 80° nicht übersteigen und die Dauer des Färbens etwa eine Stunde betragen. Auf das Färben folgt das Spülen. Dieses Spülen ist eine fast in allen Fällen auszuführende Operation, um die anorganischen Salze, sowie den etwa noch in der Flotte befindlichen, mit der Faser noch nicht fest verbundenen, sondern ihr nur lose anhaftenden Farbstoff zu entfernen. Farbstoffe, die diese Operation nicht vertragen, d. h. deren Verbindung mit der Faser so locker ist, daß sie schon durch einfaches Spülen mit kaltem Wasser wieder gelöst wird, sollten überhaupt nicht zum Färben benutzt werden, wenigstens nicht zum Färben von Bekleidungsstücken.

Bei Anwendung kalkhaltigen Wassers zum Färben empfiehlt sich ein Zusatz von Essigsäure, um eine Ausfällung schwacher Farbbasen durch den Kalk zu verhüten. Von den basischen Farbstoffen für Wolle finden die Triphenylmethanfarbstoffe zurzeit wohl die ausgedehnteste Anwendung, obwohl die mit ihnen erzeugten Färbungen im allgemeinen ebensowenig höheren Echtheitsansprüchen genügen wie diejenigen, die man mittels der anderen hier in Betracht kommenden Farbstoffgruppen (Azine, Thiazine usw.) erhält.

Übungsbeispiel: Fuchsin auf Wolle; 2%ige Färbung.

Die Farbstofflösung bereitet man sich in der oben beschriebenen Weise und wärmt das Farbbad auf etwa 30—40° an. Bei dieser Temperatur geht man mit der gereinigten und gut genetzten Wolle (am besten in Strangform) ein und läßt die Temperatur im Verlauf etwa einer halben Stunde auf 80—85° steigen, wobei man durch häufiges Hantieren für eine gleichmäßige Berührung zwischen Wolle und Farbbad („Flotte") sorgt. Nachdem man das Bad darauf noch eine weitere halbe Stunde bei der oben angegebenen Temperatur gehalten hat, nimmt man den Strang heraus, wäscht ihn in fließendem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser farblos abläuft, und trocknet ihn.

2. Das Färben der Wolle mit sauren Farbstoffen.

Diese Methode unterscheidet sich in einigen Punkten nicht unerheblich von der unter 1. beschriebenen. Im vorliegenden Falle handelt es sich darum, durch das Färben eine Verbindung zwischen der Wollfaser und einer mehr oder minder starken Farbstoffsäure zu bewirken, welch letztere meistens in Form eines Salzes der Alkalien oder alkalischen Erden zur Verwendung gelangt. Es wird hierbei also — zum Unterschied vom Färben mit basischen

Farbstoffen — von den basischen Eigenschaften der Wolle Gebrauch gemacht. Die Färbung vollzieht sich entsprechend der allgemeinen Reaktionsgleichung:

$$\text{Wollfaser} + \underbrace{(\text{Farbstoffsäure} + \text{Alkali})}_{\text{Farbstoff}} \longrightarrow$$

$$\underbrace{(\text{Wollfaser} + \text{Farbstoffsäure})}_{\text{Woll-Färbung}} + \text{Alkali}.$$

Würde man also die Farbstofflösung ohne weiteren Zusatz mit der Wollfaser zusammenbringen, so würde die Salzbildung zwischen Faser und Farbstoffsäure infolge des freiwerdenden Alkalis alsbald zum Stillstand kommen, entsprechend einem Gleichgewicht, das in erster Linie von der Farbstoffsäure, ferner aber auch von der Beschaffenheit der Wolle, sowie von der Temperatur und Konzentration des Farbbades abhängig ist. Man hat es aber in der Hand, durch Bindung des Alkalis eine weitgehende Erschöpfung des Bades, in vielen Fällen sogar einen nahezu quantitativen Verlauf der durch die obige Gleichung angedeuteten Reaktion, herbeizuführen. Dies erreicht man in den meisten Fällen auf die einfachste Weise durch Zugabe von Schwefelsäure zum Farbbade. Allerdings bedarf es hierbei einiger Vorsicht, damit nicht, durch zu rasches Aufgehen des Farbstoffes auf die Faser, ungleichmäßige Färbungen entstehen, eine Gefahr, die besonders bei schweren Stoffen oder bei solchen, die aus stark gedrehtem Garn gewebt sind, nahe liegt. Man fügt deshalb die Schwefelsäure meist nicht auf einmal, sondern in mehreren Teilen zu und schwächt ihre Wirkung außerdem noch durch Zugabe von Glaubersalz zur Flotte ab. Vielfach verwendet man aus dem gleichen Grunde statt der Schwefelsäure ihr saures Natriumsalz, $NaHSO_4$, Bisulfat oder „Weinsteinpräparat“ genannt. Bei besonders empfindlichen Farbstoffen, d. h. bei solchen, die in mineralsaurer Lösung infolge ihrer starken Affinität zur Wollfaser leicht unegale Färbungen liefern, bedient man sich zum Neutralisieren des frei werdenden Alkalis der Essigsäure oder des essigsauren bzw. oxalsauren Ammons, das in der Kochhitze Essigsäure bzw. Oxalsäure an das Bad abgibt, während sich das Ammoniak verflüchtigt. Bemerkt sei übrigens — zur Vermeidung von Mißverständnissen — daß zur Erschöpfung des Bades die dem Alkali der Farbstoffe äquivalente Menge Säure in der Regel bei weitem nicht ausreicht. Es bedarf vielmehr eines weit darüber hinausgehenden Überschusses an Säure, der dem Bade eine ausgesprochen saure Reaktion erteilt. Es wird dies leicht erklärlich durch den Umstand, daß z. B. neutrale Glaubersalzlösungen imstande sind, die meisten Säurefarbstoffe in

der Hitze von der Faser teilweise wieder abzuziehen. Durchschnittlich rechnet man auf 100 g angewendeten Farbstoff 75—100 g konzentrierte Schwefelsäure. Um also eine 4 %ige Färbung eines sauren Wollfarbstoffes auszuführen, bedarf es eines Zusatzes von 3—4 % Schwefelsäure, berechnet auf das Gewicht der Wolle. Da die Affinität der Wolle für Farbstoffe in der Regel mit der Temperatur des Farbbades zunimmt, so hat man es auch durch Regelung dieses Faktors in der Hand, auf das möglichst gleichmäßige Aufziehen des Farbstoffes auf die Faser Einfluß zu nehmen. Die wichtigsten Vertreter der Säurefarbstoffe für Wolle sind die Azofarbstoffe, die den verschiedenartigsten Ansprüchen, die man an Wollfärbungen bezüglich des Tones und der Echtheitseigenschaften stellen kann, zu entsprechen vermögen, wie dies bereits auf S. 117 geschildert wurde.

Übungsbeispiel: Kristallponceau auf Wolle; 2 %ige Färbung.

Angewendet 17,6 g Wolle. Das Farbbad wird zusammengesetzt aus 352 ccm der 1 ‰igen Farbstofflösung und 150 ccm Wasser und wird auf 40—50° vorgewärmt. Bei dieser Temperatur geht man mit der Wolle ein und läßt die Temperatur in einer Viertelstunde auf den Siedepunkt steigen. Alsdann gibt man im Verlauf einer weiteren Stunde, während deren man das Kochen fortsetzt, etwa 30 ccm einer 1 %igen Schwefelsäurelösung zu, worauf man die Wolle aus dem Bade herausnimmt, spült und trocknet.

3. Färben der Wolle und der Baumwolle mit Salzfarben.

Diese Methode des Färbens ist vor allem für die Baumwollfärberei von großer Bedeutung. In neuerer Zeit aber hat sie auch für die Wolle ausgedehntere Anwendung gefunden, insbesondere sofern es sich um das Färben von Halbwolle (Wolle + Baumwolle) handelt. Je nachdem ob der eine oder der andere Fall vorliegt, müssen gewisse Variationen des Färbeverfahrens stattfinden, da die beiden Fasermaterialien, in dasselbe Farbbad gebracht, im allgemeinen ein sehr unterschiedliches Verhalten aufweisen (s. S. 301) und deshalb nur unter ganz bestimmten, eng umschriebenen Bedingungen Färbungen annehmen, die in Ton und Stärke übereinstimmen, wie dies bei der Halbwollfärberei in der Regel verlangt wird.

Was zunächst die Baumwollfaser anlangt, so hat ihr Verhalten gegenüber den Salzfarben zu sehr interessanten Erweiterungen unserer Färbetheorien Veranlassung gegeben. Bei dem neutralen

Charakter der Baumwollfaser konnte die Tatsache, daß sie den sogenannten Salzfarben gegenüber eine ausgesprochene Affinität aufweist, durch eine rein chemische Reaktion, etwa eine Salzbildung zwischen Faser und Farbstoff — wie sie oben unter 1. und 2. geschildert worden ist — nicht befriedigend erklärt werden. Man ist bei näherer Untersuchung der Erscheinung zu der Erkenntnis gelangt, daß es sich bei der Färbung der Baumwollfaser mit Salzfarben um einen Adsorptionsvorgang handelt, der sich zwischen zwei kolloidalen Substanzen abspielt, der Faser einerseits und dem Farbstoff andererseits. Mit dieser Annahme in Übereinstimmung steht die Tatsache, daß gewisse Zusätze wie Kochsalz, Glaubersalz, insbesondere aber auch alkalisch reagierende Salze wie Soda, Pottasche, Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4), Seife usw. das Aufziehen dieser Farbstoffe auf die Faser erheblich begünstigen. Allerdings stellt sich auch hier wie bei 1. hinsichtlich der Verteilung des Farbstoffes zwischen Faser und Flotte ein Gleichgewichtszustand ein, lange ehe die Bäder erschöpft sind. Dies zwingt dazu, aus möglichst kurzen Bädern, d. h. mit möglichst konzentrierten Farbstofflösungen zu färben, eventuell die alten Bäder bei den nachfolgenden Färbungen weiter zu benutzen („auf stehendem Bade" zu färben). Soll mit der Baumwolle gleichzeitig auch Wolle gefärbt werden (Halbwollfärberei), so ist natürlich die Benutzung stark alkalischer oder seifenhaltiger Bäder wegen der Empfindlichkeit der Wollfaser gegen diese Reagenzien ausgeschlossen, ebenso aber auch, mit Rücksicht auf die Baumwolle, der Zusatz von starken Säuren. Es muß also hier ein Mittelweg gesucht werden, und man verwendet deshalb an Stelle von Soda und Pottasche z. B. das nur schwach alkalische Na_2HPO_4 und reguliert vor allem durch genaue Einstellung der Temperatur der Farbbäder das gleichmäßige Aufziehen der Farbstoffe auf beide Fasern.

Übungsbeispiel: Diaminschwarz RO auf 20 g Baumwolle.

Will man mit einem frischen Bade einigermaßen dunkle Töne erzielen, so muß man auf den oben erwähnten Umstand, daß die Bäder nur unvollkommen ausgezogen werden, Rücksicht nehmen; man wendet also etwa 10 % Farbstoff an. Das Bad zum Färben von 20 g Baumwolle setzt sich demnach zusammen aus 200 ccm einer 1 %igen Farbstofflösung, 200 ccm Wasser, 3,5 g Koch- oder Glaubersalz und 1 g Soda. Man geht mit der Baumwolle bei etwa 40° in das Bad ein, treibt zum Kochen, hält bei dieser Temperatur etwa 1 Stunde, nimmt die Baumwolle aus dem Bade heraus, spült und trocknet sie.

4. Färben der Baumwolle mit Schwefelfarbstoffen.

Die Schwefelfarbstoffe kommen, im Gegensatz zu den Salzfarben, praktisch nur für die Färberei vegetabilischer Fasern in Betracht, obwohl man Verfahren ausfindig zu machen versucht und auch gefunden hat, die es gestatten, die Schwefelfarbstoffe auch auf der Wolle zu befestigen. Vorläufig sind dieselben aber ohne tatsächliche Bedeutung.

Aber auch hinsichtlich der Baumwollfärberei bestehen nicht unerhebliche Unterschiede zwischen den Salz- und den Schwefelfarbstoffen, die mit der chemischen Natur der letzteren in Zusammenhang stehen. Während die Salzfarben, ohne Ausnahme, in Wasser lösliche Sulfon- und Carbonsäuren (bzw. deren Salze) von Azoverbindungen darstellen, sind die Schwefelfarbstoffe an sich fast durchgehends in Wasser schwer lösliche oder unlösliche Verbindungen, meist übrigens unbekannter Konstitution. Sehr bedeutungsvoll für ihre ausgedehnte technische Anwendung ist nun ihre Eigenschaft, auf Zusatz von Schwefelnatrium (Na_2S) in eine wasserlösliche Form, die man als Leukoform bezeichnet, überzugehen, mit der weiterhin das Auftreten der sehr bemerkenswerten und wichtigen Eigenschaft einer ausgesprochenen Affinität zur Baumwollfaser verknüpft ist (s. S. 270). Da die Leukoform sehr leicht geneigt ist, sich durch Reoxydation, z. B. schon durch den Sauerstoff der Luft, in den ursprünglichen, unlöslichen oder schwer löslichen Farbstoff zurückzuverwandeln, so sind damit, wie man sieht, die Voraussetzungen für ein verhältnismäßig einfaches Verfahren zur Herstellung echter Färbungen auf Baumwolle gegeben. Dieser Umstand erklärt den großen Aufschwung, den das Färben mit Schwefelfarbstoffen trotz gewisser damit verbundener Nachteile (z. B. starke Alkalinität der Farbbäder, sehr lästige Abfälle an Na_2S-haltigen Laugen) im letzten Jahrzehnt genommen hat. Das Färben erfolgt meist unter weiterem Zusatz von Soda und Kochsalz. Letzteres hat, wie bei den Salzfarben, den Zweck, die Löslichkeit der Farbstoffe bzw. ihrer Leukoverbindungen in der Farbflotte zu erniedrigen und damit das Aufziehen der Farbstoffe auf die Faser zu befördern. Freilich werden auch trotzdem die Schwefelfarbstoffe, ähnlich wie die Salzfarben, nicht vollkommen aus dem Bade von der Baumwollfaser ausgezogen. Da, wie erwähnt, die Reoxydation der Leukoverbindung zum unlöslichen Farbstoff sehr leicht schon an der Luft erfolgt, so muß nach beendigter Färbung dafür Sorge getragen werden, daß nicht, beim Herausnehmen des gefärbten Materials aus dem Bade, der noch in der Flotte befindliche gelöste Leukofarbstoff sich nach

Oxydation durch den Luftsauerstoff auf der Faser niederschlägt, was auf der einen Seite zur Fleckenbildung Veranlassung gibt und auf der anderen Seite das Abrußen des nur locker gebundenen Farbstoffes zur Folge hat.

Übungsbeispiele.

1. Immedialschwarz (s. S. 272 f.) auf Baumwolle.

Der Gehalt der Schwefelfarbstoffe schwankt je nach der Art der Abscheidung (Eindampfen und Trocknen der gesamten Schmelze, oder Ausfällen des Farbstoffes aus der Lösung durch Ansäuern, oder durch Einblasen von Luft, oder durch Zugabe von Chlorammonium) sehr bedeutend. In neuerer Zeit sucht man möglichst reine und konzentrierte Farbstoffe in den Handel zu bringen; immerhin wird man, unter Berücksichtigung der unvollkommenen Erschöpfung der Flotte, bei Benutzung frischer Bäder mindestens wohl 10 % Farbstoff für die Erzeugung kräftiger, dunkler Töne anwenden müssen. Zum Färben von 20 g Baumwolle bereitet man sich ein Bad aus 200 ccm Wasser und 200 ccm einer 1 %igen Farbstofflösung.

Diese erhält man, wenn man 5 g Immedialschwarz zunächst mit 50 ccm einer 10 %igen Schwefelnatriumlösung versetzt und durch Erwärmen zur Lösung bringt. Nach Zugabe von 50 ccm einer 5 %igen Sodalösung und 150 ccm einer 10 %igen Kochsalzlösung füllt man mit Wasser auf 500 ccm auf.

Das Farbbad enthält dann 2 g Farbstoff, 2 g Schwefelnatrium, 1 g Soda und 6 g Kochsalz, oder in Prozenten ausgedrückt (auf 20 g Baumwolle bezogen): 10 % Farbstoff, 10 % Schwefelnatrium, 5 % Soda und 30 % Kochsalz. Das Bad wird zunächst zum Kochen erhitzt, dann wird die Heizung abgestellt, und nun erst geht man mit der Baumwolle in die Flotte ein. Unter häufigem Umziehen, aber ohne sie herauszunehmen, und im übrigen unter möglichstem Abschluß der Luft läßt man sie 1—1¼ Stunde im Bade verweilen, indem man die Temperatur auf etwa 60° hält. Nach beendigter Färbung wird abgequetscht und gespült, beides mit möglichster Beschleunigung, um eine Oxydation des gelösten Farbstoffes auf der Faser zu vermeiden. Zum Schluß wird bei 50° getrocknet.

2. Schwefelschwarz (s. S. 272) auf Baumwolle.

Bei der Färbung von 20 g Baumwolle mit 10 % Schwefelschwarz (aus 2,4-Dinitrophenol) verfährt man — etwas abweichend — etwa folgendermaßen: 5 g Schwefelschwarz werden mittels 100 ccm

einer 10 % igen Schwefelnatriumlösung in der Wärme gelöst. Hierzu fügt man 100 ccm einer 5 % igen Sodalösung und 250 ccm einer 10 % igen Kochsalzlösung und füllt das Ganze mit Wasser auf 500 ccm auf, von denen 200 ccm, mit 200 ccm Wasser verdünnt, für die Färbung benutzt werden. Danach enthält das Farbbad 2 g Farbstoff, 4 g Schwefelnatrium, 2 g Soda und 10 g Kochsalz, oder in Prozenten (auf Baumwolle bezogen) ausgedrückt: 10 % Farbstoff, 20 % Schwefelnatrium, 10 % Soda und 50 % Kochsalz. Man geht mit der Baumwolle bei 70—75° ins Bad, treibt in etwa 10 Minuten auf etwa 90° und färbt während ³/₄ Stunden bei 90—95° aus, quetscht ab, spült und trocknet.

5. Färben der vorgebeizten Baumwolle und Wolle mit Beizenfarbstoffen.

Zum Unterschied von dem unter 7 (s. u.) beschriebenen Färbeverfahren mit basischen Farbstoffen, das fast ausschließlich auf die mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwollfaser Anwendung findet, sind hier mit Beizen ausschließlich die Metalloxydbeizen, vor allem Al_2O_3, FeO bzw. Fe_2O_3 und Cr_2O_3, gemeint und dementsprechend unter Beizenfarbstoffen nur diejenigen organischen Farbstoffe verstanden, die mit den auf der Faser befindlichen Metalloxyden beständige und in Wasser unlösliche Lacke zu bilden vermögen.

Das dem eigentlichen Färbeprozeß vorausgehende Beizen bezweckt nun, die Metalloxyde in möglichst feiner und gleichmäßiger Verteilung auf der zu färbenden Faser zu befestigen, in einer Form, in der sie durch Wasser nicht mehr von der Faser abgezogen werden. Anderenfalls nämlich würden in der Flotte bereits sich unlösliche Niederschläge aus Farbstoff und Metalloxyd bilden können, die nicht nur zu Verlusten an Farbstoff, sondern vor allem auch zur Bildung von Flecken Veranlassung geben. Das Beizen dürfte richtig wohl auch als Adsorptionsvorgang aufzufassen sein, der dadurch ermöglicht wird, daß die als wasserlösliche Salze zur Anwendung gelangenden Metallverbindungen durch geeignete Zusätze in mehr oder weniger kolloidale Metalloxyde übergeführt werden, wodurch sie dann leicht von der Faser aufgenommen werden und zwar, was für das gleichmäßige Durchfärben von Wichtigkeit ist, nicht nur von den äußeren Schichten des zu färbenden Materials, sondern auch, auf Grund der Scheinlöslichkeit kolloidaler Substanzen, von den inneren. Baumwolle und Wolle weisen — vor allem offenbar infolge ihres verschiedenen Adsorptionsvermögens für Metall-

oxyde — den Beizen gegenüber nicht das gleiche Verhalten auf. Aus diesem Grunde bedarf es für beide Arten des zu färbenden Materials besonderer Methoden des Beizens, und zwar sind die Methoden zum Beizen der Wolle durchgängig einfacher als diejenigen für Baumwolle.

A. Das Beizen und Färben der Wolle.

Es seien nur die gegenwärtig wichtigsten Methoden kurz besprochen.

a) Aluminium-(Tonerde-)Beize.

Dieselbe setzt sich für Färbungen von mittlerer Stärke — mit 3—4 % Farbstoff — zusammen aus 4 % Alaun [$KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$] und 2 ½ % Weinstein ($HOOC \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOK$). Der beim Beizen sich abspielende chemische Vorgang ist etwa so aufzufassen, daß der Alaun eine durch die Gegenwart von Weinstein begünstigte hydrolytische Dissoziation erleidet, durch die freies Al_2O_3 bzw. $Al_2(OH)_6$ entsteht, das in kolloidaler Form gelöst bleibt und daher auch die innersten Teile der Wollfaser zu durchdringen vermag. Entsprechend den Fortschritten der durch die Badtemperatur bedingten Dissoziation des Alauns wird ein bestimmter Teil des kolloidalen Al_2O_3 von der Faser adsorbiert und fest mit ihr verbunden. Das Kalium des Weinsteins dient dazu, die frei werdende Schwefelsäure des Alauns zu neutralisieren, die ähnlich wie die frei werdende Mineralsäure basischer Farbstoffe (s. Färbemethode 1 auf S. 311) der Dissoziation und Adsorption entgegenwirkt. Stärkere Neutralisationsmittel, wie etwa Soda oder Acetat, anzuwenden, ist deshalb nicht rätlich, weil sonst das Aufziehen der Tonerde auf die Wolle zu rasch und ungleichmäßig — nämlich nur auf den äußeren Schichten — erfolgen würde. Zum Teil fände dann auch weniger eine Adsorption als vielmehr eine gewöhnliche Fällung des Al_2O_3 statt, die die Echtheit der nachherigen Beizenfärbung in sehr ungünstiger Weise beeinflußt.

b) Chrom-Beize.

Zur Ausführung einer dem Färben vorhergehenden Beizung der Wolle mit Chrom findet vor allem das Bichromat, $K_2Cr_2O_7$, eine ausgedehnte Anwendung. Da das Chrom in jener Verbindung als sechswertiges Element vorhanden ist, während es als Sesquioxyd, Cr_2O_3, auf der Wollfaser befestigt werden soll, so bedarf es, wie man sieht, beim Beizen der Wolle mit Bichromat eines Reduktionsmittels. Man kann dazu die Wolle selbst benutzen, etwa in der

Weise, daß man sie mit Bichromat und Schwefelsäure kocht, wobei übrigens nur eine teilweise Reduktion zu Cr_2O_3 stattzufinden pflegt. Aber auch aus anderen Gründen eignet sich, trotz ihrer ausgeprägten reduzierenden Eigenschaften, die Wolle nicht als Reduktionsmittel, weil sie selbst offenbar durch den Oxydationsprozeß mehr oder minder leidet. Man wendet daher fast durchgehends noch besondere reduzierende Zusätze an, die jedoch ganz bestimmten Anforderungen entsprechen müssen, aus Gründen, die analog sind denen, die bereits bei der Beizung der Wolle mit Tonerde angeführt wurden. Hier wie dort kommt es darauf an, das Metalloxyd nicht in kurzer Zeit seinem ganzen Betrage nach in Freiheit zu setzen, sondern eine allmähliche Entwicklung desselben aus seinem Generator herbeizuführen. Infolgedessen sind zu kräftig wirkende Reduktionsmittel, wie etwa Sulfite, ausgeschlossen. In früherer Zeit benutzte man als reduzierenden Zusatz vor allem den Weinstein. Neuerdings sind jedoch die bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ätznatron entstehende Ameisensäure sowie die durch Vergärung von Traubenzucker leicht erhältliche Milchsäure (in Form einer konzentrierten, etwa 50 %igen Lösung) an seine Stelle getreten. Nebenbei erfüllen Weinstein, Ameisen- und Milchsäure auch noch einen anderen Zweck, nämlich den, das Kalium des Bichromats zu neutralisieren. Das Verhältnis, in dem Bichromat und Milchsäure bzw. Ameisensäure zur Anwendung gelangen, ist, für mittlere Töne, etwa 3 % Bichromat und 2,5 % Milchsäure (50 %ig) bzw. 3 % Ameisensäure. Man kann den Fortgang des Reduktions- und Beizprozesses daran erkennen, daß die vom Bichromat herstammende gelbe Färbung der Lösung immer schwächer wird, während die anfangs gleichfalls gelblich erscheinende Wolle allmählich eine grünliche Färbung, die von Cr_2O_3 herrührt, annimmt.

c) Eisen-Beize.

Das Eisen findet nur für besondere Zwecke als Beize für Wolle Anwendung und steht in dieser Beziehung dem Chrom an Bedeutung weit nach. Als Eisenverbindung bedient man sich hauptsächlich des Eisenvitriols ($FeSO_4 + 7H_2O$) unter weiterem Zusatz von Oxalsäure zum Beizbade. Die Oxalsäure dient einerseits wohl als Reduktionsmittel, welches den leicht erfolgenden Übergang des Eisenoxyduls ins Oxyd verhindert, und andererseits nimmt man wohl mit Recht von der Oxalsäure an, daß sie ein zu rasches Aufgehen des Eisens auf die Faser verhütet. Die für dunkle Töne angewendeten Mengen betragen 4—5 % Eisenvitriol und 2—2½ % Oxalsäure.

Vor der Ausführung des Beizprozesses mit den Aluminium-, Chrom- und Eisenbeizen ist auf eine gründliche Reinigung der Wolle Gewicht zu legen. Alle Fett- und Schweißbestandteile müssen völlig entfernt werden, weil sie sonst mit den Beizen schwerlösliche klebrige Seifen bilden, die ein Abschmutzen der Farbe bewirken. Zweckmäßig erfolgt die Reinigung der Wolle bereits in unversponnenem Zustande, weil sich aus versponnener oder verwebter Wolle die Verunreinigungen nicht so leicht entfernen lassen. Die Mengen der zum Beizen anzuwendenden Metallsalze richten sich nach der Stärke der beabsichtigten Färbungen und stehen daher im direkten Verhältnis zur Menge des angewendeten Farbstoffes. Die Entwicklung der Beize erfolgt in der Weise, daß man mit der gut genetzten Wolle bei etwa 30—40^0 in das Beizbad eingeht, langsam, d. h. in etwa $^1/_2$—1 Stunde, zum Kochen treibt und dann die Wolle unter häufigem Umziehen $^3/_4$—1 Stunde im kochenden Bade beläßt. Dann wird sie herausgenommen, abgekühlt und mit kaltem Wasser gespült. Es ist zweckmäßig, die gebeizte Wolle nicht wieder trocken werden zu lassen, sondern das Färben möglichst bald an das Beizen anzuschließen. Der Ausfall der Färbung ist in hohem Maße von einer sachgemäßen Beizung abhängig; ist diese in richtiger Weise erfolgt, so gestaltet sich das Färben der Wolle verhältnismäßig einfach. Die Farbstoffe in Teigform, wie z. B. Alizarin, werden möglichst gleichmäßig im Farbbad verteilt. Die löslichen Farbstoffe, wie z. B. Beizengelb (Azofarbstoff aus diazotierter β-Naphtylaminsulfonsäure (2,6) + Salicylsäure), werden vorher in Lösung gebracht und filtriert, um sicher zu sein, daß keine ungelösten Teile mehr vorhanden sind, die leicht zur Fleckenbildung Anlaß geben. In solchen Fällen, in denen wasserunlösliche Farbstoffe ausnahmsweise in trockner, fester Form vorliegen, empfiehlt es sich, dieselben zunächst in Alkali zu lösen und aus dem erkalteten Filtrat durch Ansäuern mit Essigsäure wieder auszufällen. Auf diese Weise erhält man sie in einem Zustande ausreichend feiner Verteilung, der durch bloßes Anreiben der trocknen Farbpaste mit Wasser bei weitem nicht zu erreichen ist. Man färbt meist unter Zusatz geringer Mengen Essigsäure zum Farbbad. Ein solcher Zusatz empfiehlt sich besonders beim Färben mit solchen Beizenfarbstoffen, die wie Alizarinrot S oder Beizengelb, Natronsalze von Sulfon- oder Carbonsäuren sind, obwohl derartige Beizenfarbstoffe, infolge der Lackbildung, auch ohne einen solchen Säurezusatz in viel weitergehendem Maße auf die Faser aufziehen, als die gewöhnlichen Säurefarbstoffe (s. unter Nr. 2, S. 312), bei denen das günstige Moment der Erzeugung einer unlöslichen und daher das Verteilungsgleichgewicht nicht beeinflussenden Verbindung nicht in Frage

kommt. Trotzdem muß, im Interesse eines möglichst gleichmäßigen Aufziehens der Farbstoffe, sehr vorsichtig und langsam gefärbt werden. Man geht daher auch zunächst bei gewöhnlicher Temperatur in das Farbbad ein, zieht die Wolle zunächst einige Male um und heizt dann erst das Bad langsam an — die Siedetemperatur soll vor etwa $^3/_4$ Stunden nicht erreicht werden. Der Zeitraum, während dessen aus kochendem Bade weiter gefärbt werden muß, hängt sowohl von der Beschaffenheit der Wolle als auch vom Farbstoff sowie von der Beize ab. In der Regel genügt etwa $1\,^1/_2$-stündiges Kochen. In einzelnen Fällen erfordert die völlige Entwicklung des Farblackes jedoch 2- und selbst $2\,^1/_2$-stündiges Kochen. Nach dem Färben wird mit Wasser gespült.

Übungsbeispiel: Alizarinschwarz (Naphtazarin) auf Wolle in 5 $^0/_0$ iger Färbung.

Liegt das Alizarinschwarz in pulverförmigem Zustande vor, etwa wie es nach der Vorschrift auf S. 233 erhalten wird, so verfährt man behufs Färbung von 20 g Wolle folgendermaßen: Man verwendet zum Beizen der Wolle 4 $^0/_0$ Bichromat, also 8 ccm einer 10 $^0/_0$ igen Lösung, und 5 $^0/_0$ technische Milchsäure (50 $^0/_0$ ig), also 10 ccm einer 5 $^0/_0$ igen Lösung. Das Volumen der Beizflüssigkeit beträgt etwa 600 ccm. (Über das vorherige Reinigen und Netzen der Wolle sowie über die beim Beizen innezuhaltenden Temperaturen siehe die früheren Vorschriften.) Zeigt die Farbe des Bades an, daß das Bichromat verschwunden ist (es tritt dann die schmutzig-bräunliche Färbung der technischen Milchsäure in den Vordergrund), und hat die Wolle die graugrünliche Farbe des Chromoxyds angenommen, die allerdings meist gleichfalls etwas durch die Milchsäure getrübt ist, so wird die Wolle aus dem Bade herausgenommen und nach dem Abkühlen unter der Wasserleitung gespült. Inzwischen hat man das Farbbad in der Weise hergerichtet, daß man z. B. 1,37 g Alizarinschwarz in 20 ccm Normalnatronlauge und etwa 75 ccm Wasser löste und die Lösung auf 137 ccm mit Wasser verdünnte. Für eine 5 $^0/_0$ ige Färbung von 20 g Wolle sind 100 ccm der 1 $^0/_0$ igen Farbstofflösung erforderlich. Man säuert diese 100 ccm Naphtazarinlösung mit verdünnter Essigsäure an, bis der Farbstoff wieder ausgefällt ist, was an der Farbe der Flüssigkeit, die von Blau nach Gelbbraun umschlägt, leicht zu erkennen ist. Nunmehr füllt man das Farbbad durch Zusatz von Wasser auf ungefähr 600 ccm auf und geht, wie oben beschrieben, bei gewöhnlicher Temperatur mit der gebeizten, noch feuchten Wolle ein, zieht dieselbe kurze Zeit

um, steigert die Temperatur innerhalb $^3/_4$ Stunden auf 100° und unterhält das Kochen etwa 1—1 $^1/_2$ Stunden. Alsdann wird das Bad nahezu erschöpft und ein volles Schwarz auf der Wolle entwickelt sein. Man nimmt dieselbe nun heraus und spült sie mit fließendem Wasser gründlich aus.

B. Das Beizen und Färben der Baumwolle.

Dasselbe ist, wie bereits oben erwähnt, weit schwieriger und umständlicher als das Beizen und Färben der Wolle, wie auch aus der nachfolgenden Schilderung der Erzeugung von Türkischrot auf Baumwolle alsbald hervorgehen wird. Es sei jedoch an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Verfahren zur Erzeugung des Türkischrot auf Baumwolle sehr zahlreich sind, indem jede Färberei sozusagen ihr eigenes Rezept befolgt, das auf langen Betriebsbeobachtungen und Erfahrungen begründet ist. In neuerer Zeit ist an Stelle des sehr umständlichen und langdauernden Altrotverfahrens das Neurotverfahren getreten, das im folgenden geschildert werden soll.

Übungsbeispiel: Türkischrot auf Baumwolle.

Wie die Wolle, so muß auch die Baumwolle vor dem Beizen und Färben von allen Verunreinigungen, die zu unegalen Färbungen Anlaß geben können, befreit werden. Dies geschieht dadurch, daß man die Baumwolle mit einer verdünnten Sodalösung (2 g im Liter) 2 Stunden hindurch kocht, dann wäscht und schleudert. Hieran schließen sich die folgenden Operationen: Beizen, Ölen, nochmals Beizen, Abkreiden, Färben, nochmaliges Ölen, Dämpfen und endlich Avivieren.

a) Das Beizen. Die gereinigte, noch feuchte Baumwolle wird in der etwa 20fachen Menge basisch schwefelsaurer Tonerde von 6° Bé über Nacht liegen gelassen, abgewunden, geschleudert und 24 Stunden bei 50° getrocknet.

Basisch schwefelsaure Tonerde stellt man sich her, indem man z. B 40 g Alaun ($AlK(SO_4)_2 + 12 H_2O$) in 250 g heißen Wassers löst und unter Umrühren mit 5 g ebenfalls in heißem Wasser (25 ccm) gelöster calcinierter Soda versetzt. Die so erhaltene Lösung stellt man dann auf 6° Bé ein. Die Einwirkung der Soda auf den Alaun vollzieht sich etwa nach der Gleichung:

$$2\,AlK(SO_4)_2 + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_2(OH)_2 + Na_2SO_4 + CO_2 .$$

Je nach der Menge der zugesetzten Soda erhält man basische Alaune von wechselnder Zusammensetzung.

b) Ölen. Man bereitet eine Lösung von 10 Teilen Türkischrotöl 50%ig in 90 Teilen Wasser und zieht die Baumwolle so lange darin um, bis sie vollkommen gleichmäßig durchtränkt ist, alsdann wird ausgewunden, abgeschleudert und während 12 Stunden bei 60—70° getrocknet.

Das Türkischrotöl wird in der Regel aus Ricinus- (oder Oliven-) Öl hergestellt. Das Ricinusöl ist der Glycerinester der Ricinusöl- oder Ricinolsäure:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2\cdot O \\ CH\cdot O \\ CH_2\cdot O \end{array}\right\rangle [CO\cdot(CH_2)_7\cdot CH : CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot(CH_2)_5\cdot CH_3]_3 \,.$$

Durch Behandeln des Ricinusöls mit konzentrierter Schwefelsäure (dieselbe wird langsam bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zugesetzt) tritt eine teilweise Verseifung, etwa nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ricinusöl (Triglycerid)}}{\left.\begin{array}{l} CH_2\cdot O \\ CH\cdot O \\ CH_2\cdot O \end{array}\right\rangle [CO\cdot R] + H_2O} \longrightarrow \underset{\text{Di-Glycerid}}{\begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ CH\cdot O \\ CH_2\cdot O \end{array}\!\!\rangle [CO\cdot R]_2} + \underset{\text{Ricinolsäure}}{R\cdot COOH} \,,$$

und die gleichzeitige Bildung eines Schwefelsäureesters ein, indem sich die Schwefelsäure an die Doppelbindung — CH=CH — anlagert:

$$-CH : CH- + H_2SO_4 \longrightarrow -CH_2\cdot CH(O\cdot SO_3H)- \,.$$

Zweckmäßig verwendet man auf 2 Mol. Triglycerid 3 Mol. Schwefelsäure. Angeblich findet auch eine teilweise Oxydation statt, nach der Gleichung:

$$-CH : CH- + O + H_2O \longrightarrow -CHOH\cdot CHOH- \,.$$

Auf dies Weise entstände die Trioxystearinsäure:

$$CH_3(CH_2)_5\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot(CH_2)_7\cdot COOH \,,$$

während der, wie oben erwähnt, vorwiegend entstehende Schwefelsäureester als ein Abkömmling der Dioxystearinsäure anzusehen ist. Das Türkischrotöl stellt also ein teilweise verseiftes Triglycerid vor, dessen Säurereste mit der Schwefelsäure esterartige Anlagerungsprodukte gebildet haben. Durch Hinzufügen von Soda oder Ammoniak wird das mit Schwefelsäure vorbehandelte und durch Waschen von überschüssiger Säure befreite Türkischrotöl in eine neutrale Lösung der entsprechenden Salze übergeführt.

c) Nochmaliges Beizen. Man verfährt ebenso wie unter a.

d) Abkreiden. Die trockne, zweimal [s. Operation a und c] gebeizte Baumwolle wird in einem 30—40° warmen Bade, das 5 g

geschlemmte Kreide auf 1 l Wasser enthält, etwa $^1/_2$ Stunde hantiert und dann gut gewaschen.

e) Färben. Hierzu bedarf es eines kalkhaltigen Wassers (mindestens 5 deutsche Härtegrade = 0,05 g CaO im Liter). Ist das Wasser zu weich, so fügt man essigsauren Kalk hinzu; ist es zu hart, so versetzt man es mit Essigsäure. Eisenhaltiges Wasser ist unbrauchbar, weil es infolge der Bildung eines violetten Eisenalizarinlacks das Rot des Tonerdelacks trübt. Das Alizarin gelangt in Form einer etwa $20\,^0/_0$igen Paste zur Anwendung. Man verwendet $2\,^0/_0$ Farbstoff = $10\,^0/_0$ Paste. Dieselbe wird mit etwa der zehnfachen Menge Wasser verrührt und durch ein feines Haarsieb der Flotte zugegeben. Man rührt gut durch, taucht die gut und gleichmäßig genetzte Baumwolle ein und zieht mehrere Male um. Nach etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde wird das Bad langsam innerhalb $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde angeheizt bis auf 65^0, in vielen Fällen auch bis zu 100^0. Während dieser Zeit muß fleißig hantiert werden, um Fleckenbildung und Ungleichmäßigkeiten zu vermeiden. Man läßt nun unter gelegentlichem Umziehen etwa $^3/_4$ Stunde kochen oder hält das Bad, welches alsdann erschöpft sein muß, 1 Stunde bei 65^0. Hierauf wird gut in fließendem Wasser gespült, abgewunden und geschleudert.

f) Nochmaliges Ölen. Man verfährt ebenso wie unter b.

g) Dämpfen. Dies geschieht während 1—2 Stunden bei 1 bis $1\,^1/_2$ Atmosphären Überdruck.

h) Avivieren. Die gedämpfte Baumwolle wird mit einer $^1/_2\,^0/_0$igen Seifenlösung $^1/_2$—1 Stunde lang gekocht, dann gründlich gewaschen und getrocknet.

Ein anderes, etwas einfacheres Verfahren zur Erzeugung von Alizarinrot ist das folgende:

a) Kochen. 100 g Baumwolle werden 2—3 Stunden hindurch mit $2^1/_2\,^0/_0$iger Soda abgekocht, gut gewaschen und geschleudert.

b) Ölen. Ein Teil Türkischrotöl von $50\,^0/_0$ wird mit 9—10 Teilen Wasser gemischt und die Baumwolle mit dieser Lösung gleichmäßig durchtränkt, gut geschleudert und bei 45^0 getrocknet. Ein Zusatz von $^1/_2$—2 g zinnsaurem Natrium ($Na_2SnO_3 + 3\,H_2O$, Präpariersalz) auf 1 l Türkischrotöllösung erhöht die Lebhaftigkeit der Farbe.

c) Beizen. Dies geschieht ähnlich wie oben angegeben mit eisenfreier schwefelsaurer Tonerde, die mit Soda in das basische Salz übergeführt wird (s. o.), oder mit essigschwefelsaurer Tonerde. Letztere erhält man aus Aluminiumsulfat durch Umsetzung mit Bleizucker (Bleiacetat) etwa nach der Gleichung:

$$Al_2(SO_4)_3 + 2\,Pb(OOCCH_3)_2 \longrightarrow Al_2SO_4(OOCCH_3)_4 + 2\,PbSO_4\ .$$

Nach dem Abfiltrieren oder Dekantieren des $PbSO_4$ wird die sogenannte Sulfacetatlösung auf 4—6° Bé eingestellt, je nach der Tiefe des zu erzielenden Farbentones.

Der Beizflüssigkeit aus Aluminiumsulfat + Soda setzt man auf das Liter noch 10 ccm Essigsäure von 6° Bé hinzu. Das Baumwollgarn wird mit dieser Beize gut und gleichmäßig durchtränkt, scharf abgewunden und etwa 24 Stunden bei 45° getrocknet. Bei günstiger Witterung wird das Garn $^1/_2$—1 Stunde in freier Luft verhängt und dann erst bei 45° getrocknet.

d) Kreiden und e) Färben erfolgen wie oben. Vielfach werden beim Färben Zusätze von Türkischrotöl, Tannin und Sumach angewendet.

f) Ölen und g) Dämpfen erfolgen wiederum wie oben.

h) Avivieren. Das gedämpfte Baumwollgarn wird mit Marseiller Seife (5 g Seife + 3 g Soda + 2 g Zinnsalz auf 1 l Wasser und auf je 100 g Baumwolle) 1—1$^1/_2$ Stunden bei 1 Atmosphäre oder 2—3 Stunden ohne Überdruck bei 40°, 60° oder 100° aviviert, je nach Farbstoff und Intensität, darauf gut gewaschen und getrocknet. Letzteres geschieht hauptsächlich im Freien und bei niederen Temperaturen, damit die Farbtöne feuriger bleiben.

Das Beizen erfolgt, wie man sieht, nicht mit dem gewöhnlichen Sulfat der Tonerde, wie es für Wolle zur Anwendung gelangt, sondern, den Eigenschaften der Baumwolle entsprechend, mit einem weniger sauren Salze, in welchem ein Teil der SO_4-Gruppen durch OH- oder Essigsäurereste ersetzt ist. Dadurch wird die hydrolytische Spaltung, und im Zusammenhang damit die Aufnahme der Tonerde durch die Baumwollfaser, wesentlich erleichtert und gleichzeitig die gegen Säure empfindliche Baumwollfaser geschont.

Das Ölen mit Türkischrotöl hat den Zweck, eine feste, weder durch Wasser noch durch Seifen von der Faser ablösbare Verbindung zwischen der Tonerde und dem Öl hervorzurufen. Übrigens erfährt das Türkischrotöl beim Trocknen wahrscheinlich eine Zersetzung in Schwefelsäure und Mono- bzw. Dioxystearinsäure (je nachdem, ob man zur Bereitung des Türkischrotöls Oliven- oder Ricinusöl verwendet hat), deren Anwesenheit für die Lackbildung beim späteren Ausfärben unerläßlich zu sein scheint.

Das Abkreiden bezweckt, die aus der Tonerdebeize oder dem Türkischrotöl stammenden Säuren zu neutralisieren, außerdem aber vor allem Calcium-Aluminiumdoppelsalze zu erzeugen. Diese Doppelverbindungen sind äußerst widerstandsfähig und zur Erzeugung eines dauerhaften und schönen Türkischrots unumgänglich notwendig. Ohne Kalk färbt sich die Baumwolle nur gelb. Übrigens

hat sich auch bei der Erzeugung von Türkischrot auf Wolle ein Zusatz von Kalk (und Tannin) als vorteilhaft erwiesen.

Die beim Färben anzuwendenden Vorsichtsmaßregeln haben bereits früher ihre Erklärung gefunden.

Auf Baumwolle findet die endgültige Lackbildung aus den Komponenten Alizarin, Tonerde, Kalk und Oxystearinsäure nicht schon durch das Färben allein statt, sondern es bedarf zur Erzeugung dieser komplexen und hinsichtlich ihrer Konfiguration noch nicht vollkommen erforschten Verbindung der Anwendung stärkerer Mittel, und zwar besteht dieses im Dämpfen bei Temperaturen von 110—120°.

Durch das Avivieren sollen die etwa auf der Faser noch befindlichen, von früheren Operationen herrührenden, aber nicht zu Bestandteilen des Farblackes gewordenen Verbindungen entfernt werden, damit der Lack in seiner ganzen Wirkung hervortreten, also reiner und feuriger der Ton des Türkischrots zur Geltung kommen kann.

6. Das Färben mit basischen Farbstoffen auf Baumwolle.

Im Abschnitt 1 ist gezeigt worden, daß die Farbbasen der sogenannten basischen Farbstoffe eine so ausgesprochene Verwandtschaft zur Wollfaser besitzen, daß sie, wenn auch nicht eben besonders echte, so doch den technischen Anforderungen genügende Färbungen auf Wolle zu liefern vermögen. Der Baumwolle gegenüber zeigen die Farbbasen jedoch ein wesentlich anderes Verhalten. Ihre Verwandtschaft zur Baumwollfaser ist so gering, daß ohne Zuhilfenahme von Beizen eine brauchbare Färbung nicht erzielt werden kann. Der hier zu schildernde Färbeprozeß hat also mit dem unter 5 beschriebenen insofern eine weitgehende Ähnlichkeit, als in beiden Fällen dem eigentlichen Färben das Beizen vorauszugehen hat. Während jedoch die chemische Grundgleichung, durch die das Färben der Beizenfarbstoffe auf vorgebeizter Wolle zum Ausdruck gebracht werden kann, etwa folgendermaßen lautet:

$$\text{Basisches Metalloxyd} + \text{saurer Farbstoff} \rightarrow \text{Farblack},$$

läßt sich der Vorgang des Färbens mit basischen Farbstoffen auf vorgebeizter Baumwolle durch die Gleichung wiedergeben:

$$\text{Beizsäure} + \text{Farbstoffbase} \rightarrow \text{Farblack}.$$

Es kommt also, wie hieraus hervorgeht, darauf an, die Befestigung der Farbbase auf der Faser dadurch zu bewirken, daß man durch Hinzufügung einer Beizsäure eine auf der Faser mehr oder minder

festhaftende, schwer lösliche oder unlösliche Verbindung zwischen Farbbase und Beizsäure hervorruft. Hierbei muß aber zwei Anforderungen genügt werden:

1. muß die Beizsäure selbst zur Baumwollfaser eine gewisse Affinität besitzen, damit eine genügend feste Verbindung zwischen beiden zustande kommen kann, und

2. soll der durch die Vereinigung von Beizsäure und Farbbase entstehende Lack den üblichen Anforderungen an Beständigkeit entsprechen.

Die am häufigsten zum Vorbeizen angewendete Säure ist die *Gerbsäure* oder das *Tannin*, von der Formel:

$$\left[(HO)_2(OH)C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(HO)(OH) \cdot COOH \right]_x .$$

Es genügt jedoch das Tannin für sich allein nicht den oben genannten Bedingungen. Zwar besitzt es eine gewisse Affinität zur Baumwollfaser; aber dieselbe reicht nicht im vollen Maße aus im Hinblick auf die Beanspruchungen, die bei der nachfolgenden Operation des Färbens in Betracht kommen. Vor allem besitzt das Tannin die auffallende, dem Verhalten der Farbstoffe gerade entgegengesetzte Eigenschaft, daß es bei höherer Temperatur in merklich geringerem Grade von der Baumwolle aufgenommen wird, als bei niedriger Temperatur. Es würde deshalb z. B. nicht empfehlenswert sein, etwa die kalt mit Tannin gebeizte Baumwolle aus heißem Bade mit basischen Farbstoffen auszufärben, denn es würde unter diesen Umständen ein nicht unbeträchtlicher Teil der Gerbsäure von der Faser abgehen und im Bade Niederschläge mit der Farbbase erzeugen. Andererseits besitzen auch die einfachen Tanninlacke aus Tannin + Farbbase bei weitem nicht die Echtheitseigenschaften, wie man sie z. B. beim Türkischrot auf Baumwolle oder bei einem gewöhnlichen Beizenfarbstoffe auf Wolle zu finden gewöhnt ist. Aus allen diesen Umständen ergibt sich die Notwendigkeit, die Gerbsäure auf der Baumwolle durch ein solches Mittel zu befestigen, daß sowohl sie selbst beim Färben nicht von der Faser abgezogen wird und daß gleichzeitig auch der Tanninfarblack eine erhöhte Widerstandsfähigkeit erlangt. Man verwendet zu diesem Zweck verschiedene Metallbeizen; als am meisten geeignet jedoch haben sich die Antimonverbindungen erwiesen, welche besser als die andern Metalloxyde die Befestigung der Gerbsäure (beim Beizen) und des Farblackes (beim Färben) zu bewirken vermögen. Meist verwendet man das Antimon in Form von Brechweinstein = Kalium-

Antimonyltartrat = K · O · OC · CHOH · CHOH · CO · O · SbO + $^1/_2 H_2O$. Beim Nachbehandeln der tannierten Baumwolle mit Brechweinstein entsteht gerbsaures Antimon, das wesentlich fester auf der Baumwollfaser haftet als Tannin selbst. Beim Färben mit basischen Farbstoffen bilden sich dann weiterhin Tripelverbindungen aus Farbbase, Gerbsäure und Antimon, die zwar hinsichtlich ihrer Beständigkeit an die gemäß Verfahren 5 bei den eigentlichen Beizenfärbungen erzeugten Lacke nicht heranreichen, aber doch eine für viele Zwecke ausreichende Echtheit und darüber hinaus eine die meisten anderen Baumwollfärbungen weit übertreffende Schönheit des Farbentones aufweisen. Die Verwandtschaft der Farbbasen zum gerbsauren Antimon ist so groß, daß die Farbbasen sehr begierig von der mit Tannin und Brechweinstein gebeizten Faser aufgenommen werden. Dadurch können aber sehr leicht Ungleichmäßigkeiten hervorgerufen werden, die durch geeignete Vorkehrungen zu vermeiden sind. Vor allem empfiehlt es sich nicht, den Farbstoff von vornherein seinem ganzen Betrage nach dem Farbbade hinzuzufügen, sondern in einzelnen Teilen, jeweils in dem Maße, wie das Farbbad erschöpft wird. Ferner färbt man bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, zwischen 40—65°, und schließlich setzt man, um das Aufziehen der Farbstoffe zu verlangsamen, etwas Essigsäure zu, die, wie schon unter 1 auf S. 311 erwähnt wurde, eine das Aufgehen verzögernde Wirkung ausübt.

Übungsbeispiel: Methylenblau auf Baumwolle; 2%ige Färbung.

Die durch Auskochen mit verdünnter Sodalösung gleichmäßig benetzte Baumwolle (20 g) wird in eine halbprozentige Tanninlösung (500 ccm) gebracht, darin bis zum Sieden erhitzt und hierauf mehrere Stunden bis zum Erkalten (unter häufigem Umziehen) liegen gelassen, wobei die Adsorption des Tannins durch die Baumwolle stattfindet. Dann wird diese gleichmäßig abgepreßt oder geschleudert und in ein Bad (500 ccm) von Brechweinstein, das 5 g Brechweinstein im Liter enthält, bei einer Temperatur von 30° eingebracht und 15 Minuten darin gelassen. Hierauf folgt ein gründliches Spülen und $^1/_4$-stündiges Hantieren in einer 50° warmen $^1/_5$%igen Seifenlösung, um etwa lose anhaftendes, auf der Faser nicht gründlich befestigtes gerbsaures Antimon zu entfernen. Hierauf folgt das Ausfärben in der Farbflotte bei 50° unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln. Nach dem Färben wird gewaschen und getrocknet.

7. Erzeugung von Beizenfärbungen auf Wolle durch Nachbehandlung der direkten Färbungen mit Metallverbindungen.

Diese Methode knüpft an an die unter 2. beschriebene Methode zum Färben der Wolle mit sauren Farbstoffen. Sie unterscheidet sich von ihr durch die Nachbehandlung der direkten Färbungen und ist, da diese Nachbehandlung nur unter gewissen Voraussetzungen die gewollte nützliche Wirkung ausübt, auf bestimmte Farbstoffklassen oder -gruppen beschränkt. Sie hat andererseits eine gewisse Verwandtschaft mit der unter 5. beschriebenen Methode zur Erzeugung von Beizenfärbungen, indem sie gewissermaßen eine Umkehrung des der Methode 5 zugrunde liegenden Prozesses darstellt. Allerdings macht sich bei dieser Umkehrung die Verschiedenheit zwischen Wolle und Baumwolle deutlich bemerkbar, indem man Beizenfärbungen auf Baumwolle in der Regel nach der unter 5. erwähnten Methode herstellt, während die nunmehr zu erläuternde Methode, wie schon auf S. 303 bemerkt, gerade für die Erzeugung echter Färbungen auf Wolle eine von Jahr zu Jahr steigende Bedeutung erlangt hat.

Man kann bezüglich der Farbstoffe, auf die diese Methode Anwendung findet, zwei deutlich voneinander verschiedene Gruppen unterscheiden: Auf der einen Seite die eigentlichen Beizenfarbstoffe (Oxyketone, also Derivate des Anthrachinons, Flavons usw., ferner Azofarbstoffe der Salicylsäure), d. h. diejenigen Farbstoffe, bei denen die Eigenschaft, auf gebeizter Faser eine wesentlich andere Färbung (anders vor allem in bezug auf Ton oder Echtheit) zu erzeugen, sehr stark ausgeprägt ist, und auf der anderen Seite diejenigen Farbstoffe, bei denen der Charakter als Beizenfarbstoff zunächst gar nicht oder nur schwach entwickelt ist. Zu ihnen gehören die Azofarbstoffe aus der Chromotropsäure und die aus diazotierten o-Aminophenolen und -naphtolen erhältlichen o-Oxyazofarbstoffe (vgl. S. 139). Für die erste Gruppe von Farbstoffen ist die Methode 5 also, wie aus der Definition hervorgeht, die ursprünglichste und nächstliegende und in vielen Fällen die tatsächlich allein gegebene, in anderen Fällen die Methode 7 wahlweise anwendbar. Letztere bietet nämlich, wenn der Farbstoff für die Herstellung direkter Färbungen geeignet ist, den Vorteil, daß man das Beizen, unter Benutzung des alten Bades, unmittelbar an das Färben anschließen, also nach dem „Einbadverfahren“ arbeiten kann, was eine gewisse Ersparnis an Apparaten und Löhnen in sich schließt. Für die Farbstoffe der zweiten Gruppe hingegen ist die Methode 7 von sehr geringer praktischer Bedeutung, da die Färbung auf vorgebeizter Wolle bei ihnen in der Regel

nicht die der aufgewendeten Mühe und Arbeit entsprechenden Vorteile mit sich bringt. Dagegen wird durch die Nachbehandlung der mittels dieser Farbstoffe erzeugten direkten Färbungen eine meist sehr erhebliche Steigerung ihres Wertes hervorgerufen, und zudem gestaltet sich die Nachbehandlung in ihrer Ausführung in der Regel wesentlich einfacher als das vorherige Beizen.

Ein weiterer nicht unwesentlicher Unterschied zwischen den beiden hier erwähnten Gruppen von Farbstoffen ist übrigens durch den Umstand bedingt, daß die Farblackbildung bei der ersten Gruppe, den eigentlichen Beizenfarbstoffen, meist einer einfachen Salzbildung entspricht, die dadurch zustande kommt, daß das zur Nachbehandlung gewählte Metallsalz bzw. das durch Dissoziation aus demselben entstehende Metalloxyd sich mit der Farbstoffsäure verbindet; während die Erzeugung der endgültigen Färbungen aus den Farbstoffen der zweiten Gruppe vielfach mit einem Oxydationsprozeß Hand in Hand geht, insbesondere bei Verwendung von Kaliumbichromat zum Nachbeizen. Die chemischen Vorgänge, die in solchen Fällen die Lackbildung begleiten, sind zwar noch nicht in allen ihren Einzelheiten näher erforscht; man darf aber wohl unbedenklich annehmen, daß tiefgreifende Veränderungen des Farbstoffmoleküls mit der Verschiebung des Farbentones verknüpft sind (vgl. auch S. 303). Nebenbei sei erwähnt, daß man sehr häufig auch ein in seiner Ausführung zwischen den Methoden 5 und 7 liegendes Verfahren anwendet, welches durch die gleichzeitige Einwirkung von Farbstoff und Beize (z. B. Fluorchrom, $CrFl_3$) auf das zu färbende Material gekennzeichnet ist. Es ist leicht verständlich, daß ein solches Verfahren nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen anwendbar ist; vor allem nur dann, wenn Farbstoff und Beize nicht bereits in der Flotte einen unlöslichen oder schwer löslichen Niederschlag bilden, was nach früheren Ausführungen zur Fleckenbildung Veranlassung gibt.

Übungsbeispiele.

1. Entwicklung von Alizarinrot S (Alizarinsulfonsäure) auf 20 g Wolle; 4 %ige Färbung.

Das Farbbad (etwa $^3/_4$ l Flüssigkeit) wird mit 4 % Farbstoff = 0,8 g Alizarinrot S 100 %ig = 80 ccm einer 1 %igen Farbstofflösung und 20 % = 4 g Glaubersalz versetzt. Das Glaubersalz dient dazu (vgl. S. 313), um das zu rasche Aufziehen des Farbstoffes auf die Faser zu verhindern. Man treibt zum Kochen und geht erst bei dieser Temperatur mit der gut gereinigten und genetzten Wolle in das Bad ein. Nach $^3/_4$-stündigem Kochen setzt man, in mehreren

Anteilen, 4% Schwefelsäure hinzu und setzt das Kochen in saurer Lösung noch weitere $^3/_4$ Stunden hindurch fort. Nunmehr wird das Bad mit 10% Alaun oder mit 3% Bichromat + $2^1/_2$% Weinstein beschickt und schließlich wird behufs Entwicklung des Aluminium- bzw. Chromlacks noch $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde gekocht, dann gespült und getrocknet. Der Tonerdelack stellt das bekannte Krapprot vor.

2. Entwicklung von Chromotrop 2 R auf Wolle; 10%ige Färbung.

Man stellt zunächst in üblicher Weise, also in saurem Bade (vgl. das Beispiel auf S. 314), eine 10%ige Färbung von Chromotrop 2 R auf Wolle her. Wenn das Bad vollkommen erschöpft ist, unterbricht man das Kochen, schreckt das Bad durch Zusatz kalten Wassers auf 90° ab, nimmt die Wolle heraus, fügt 2% Bichromat und 3% Schwefelsäure hinzu, geht von neuem mit der Wolle ein, zieht dieselbe einige Male um und läßt nun langsam die Temperatur wieder auf 100° steigen. Nach etwa $^1/_2$-stündigem Kochen ist die Entwicklung des schwarzen Chromlackes beendigt. Die Wolle wird herausgenommen, gespült und getrocknet.

8. Erhöhung der Echtheit von Baumwollfärbungen durch Oxydation oder Kondensation der Farbstoffe auf der Faser.

Über diese Methode ist bereits auf S. 304 das wichtigste mitgeteilt worden. Sie besitzt, abgesehen von ihrer Anwendung auf die Schwefelfarbstoffe, keine sonderlich große technische Bedeutung, so daß eine nähere Beschreibung an dieser Stelle um so mehr unterbleiben kann, als eine mit ihr nahe verwandte Methode unter 11. (vgl. S. 337 ff.) ausführlicher erörtert werden wird.

9. Erzeugung echter Färbungen auf Baumwolle durch Diazotieren und Kuppeln auf der Faser.

Auch diese Methode wird auf Grund der allgemeinen Darlegungen über die Bildung von Azofarbstoffen verständlich sein und ist zudem bereits auf S. 305 so eingehend geschildert worden, daß hier die Anführung eines Beispiels genügen dürfte.

Übungsbeispiel: Entwicklung einer 5%igen Färbung von Diaminschwarz RO auf Baumwolle.

Die Baumwolle (20 g) wird zunächst nach Art der Salzfarben (vgl. das Beispiel auf S. 315) unter Zusatz von 5% Soda und 15% Glaubersalz aus kochendem Bade gefärbt und alsdann zur Entfernung des

mit der Faser nicht verbundenen Farbstoffes gründlich gespült. Man geht darauf mit der noch feuchten Ware in ein Bad (500 ccm) ein, welches mit $2^1/_2{}^0/_0$ Nitrit und $3^0/_0$ konzentrierter Salzsäure (alle Prozentzahlen auf Baumwolle bezogen!) beschickt ist und zieht die Baumwolle häufig um, damit eine gleichmäßige Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Aminogruppen des Farbstoffes (s. seine Konstitution auf S. 155) erfolgen kann. Die Farbe der Baumwolle schlägt von einem rotstichigen nach einem grünstichigen Blau um, woran die Bildung der Diazoverbindung kenntlich ist. Die Baumwolle wird nunmehr aus dem Nitritbade herausgenommen und nach gründlichem Spülen in ein Bad eingeführt, das etwa $3^0/_0$ β-Naphtol, in den entsprechenden Mengen Natronlauge gelöst, enthält. Die Entwicklung des Tetrakisazofarbstoffes erfolgt momentan, und es bedarf nur einer gründlichen Benetzung der Baumwolle mit der β-Naphtollösung, um eine gleichmäßige Färbung zu erzielen, die sich von der ursprünglichen Färbung durch einen merklich dunkleren blauschwarzen Ton und erhöhte Echtheit sowohl gegen Säure und Alkali als insbesondere auch gegen starke Wäsche unterscheidet.

Von großer technischer Bedeutung ist die

10. Methode der Küpenfärbung,

die sowohl für Wolle (und Seide) als auch für Baumwolle (und Leinen) die ausgedehnteste Anwendung findet. Nachdem in früheren Zeiten von den dazu geeigneten Farbstoffen praktisch ausschließlich der Indigo in Betracht kam, hat sich der Kreis der Küpenfarbstoffe in den letzten Jahren ganz wesentlich erweitert; und es erscheint nicht unmöglich, daß diese Methode dazu berufen ist, in Zukunft, wenn es sich um die Erzeugung echter Färbungen handelt, neben den Schwefel- und Beizenfarbstoffen eine höchst wichtige Rolle zu spielen. Über das dem Küpenfärben zugrunde liegende Prinzip ist auf S. 305 bereits einiges mitgeteilt worden. So einfach danach diese Methode des Verküpens erscheinen könnte, so verlangt sie doch bei ihrer Ausführung große Sorgfalt, wenn man merkliche Verluste an Farbstoff vermeiden oder sich vor Ausfärbungen hüten will, deren Wert durch das sogenannte „Abrußen" des Farbstoffes (s. S. 317) eine erhebliche Einbuße an Echtheit erleidet. Der bei der Küpenbildung zu verwirklichende Reduktionsprozeß, durch welchen aus dem Farbstoff die sogenannte Leukoverbindung entsteht, kann in verschiedener Weise durchgeführt werden. In der Färberei des Indigos, der übrigens auch in Form seiner Leukoverbindung, des Indigweiß (s. S. 306), in den Handel gebracht wird, haben zurzeit für Wolle

die Gärungsküpe, bei der die Reduktion durch die Tätigkeit der die Gärung veranlassenden Mikroorganismen bewirkt wird, und für Baumwolle die Hydrosulfitküpe die größte Bedeutung erlangt; während die Eisenvitriol-Kalkküpe und die Zinkstaub-Kalkküpe, denen die Reaktionsgleichungen:

$$2\,FeSO_4 + 2\,Ca(OH)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,Fe(OH)_3 + 2\,CaSO_4 + H_2 \quad \text{und}$$

$$Zn + 2\,Ca(OH)_2 \longrightarrow ZnCa_2O_2(OH)_2 + H_2$$

zugrunde liegen, in letzter Zeit mehr und mehr in den Hintergrund getreten sind. Das schwefelhaltige Thioindigorot (s. S. 292) kann auf Baumwolle auch aus schwefelnatriumhaltigem Bade gefärbt werden, ein Umstand, der die nahe Verwandtschaft zwischen dem Färben mit Schwefelfarbstoffen und dem Küpenfärben erkennen läßt. Die allgemeinste Anwendung zum Verküpen findet in neuester Zeit das Hydrosulfit, $Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O$, dessen Konstitution wahrscheinlich der symmetrischen Formel $NaO_2S—SO_2Na$ entspricht, und das nicht allein für Indigo, sondern auch für zahlreiche andere Küpenfarbstoffe in erster Linie in Betracht kommt (seine Darstellung s. auf S. 336). Das unterschiedliche Verhalten der tierischen und pflanzlichen Faser gegenüber Alkali findet auch in der Art, wie sie mit Küpenfarbstoffen gefärbt werden, den entsprechenden Ausdruck. Während beim Färben pflanzlicher Fasern, deren Affinität zum Leukofarbstoff überhaupt nicht so ausgeprägt ist wie bei der tierischen Faser, ein Gehalt der Küpe an Alkali unbedenklich, ja sogar im Interesse der Schönheit und Echtheit erwünscht ist, muß beim Färben der tierischen Faser, z. B. der Wolle, sehr sorgfältig auf ihre große Empfindlichkeit gegen ätzende Alkalien Rücksicht genommen werden. Man wendet deshalb niemals mehr Alkali an, als zum Löslichmachen des Indigweiß unbedingt erforderlich ist, zumal auch die Affinität der Leukoverbindung zur Wollfaser durch einen Alkaliüberschuß herabgesetzt wird. Diesen Forderungen hat man mit Erfolg auf verschiedene Weise Rechnung getragen, z. B. durch Zusatz von borsauren Salzen zur Küpe oder von Chlorammonium, welches die ätzalkalische Reaktion vollständig beseitigt und das Indigweißnatrium in das leicht hydrolytisch dissoziierende Ammoniumsalz überführt. Zur raschen und glatten Reduktion der Küpenfarbstoffe ist es erforderlich, daß die Reaktion zwischen Farbstoff und Hydrosulfit sich bei einer gewissen, nicht zu geringen Konzentration abspielt. Auf der anderen Seite aber ist die nämliche hohe Konzentration zum Färben nicht geeignet, sowohl mit Rücksicht auf die Alkalinität der Lösung als auch wegen der Möglichkeit einer Ausscheidung von Leukokörper, vor allem aber

auch mit Rücksicht auf die Art, wie die Reoxydation zum Farbstoff auf der Faser zu erfolgen pflegt (s. unten). Die Gefahr, reibunechte Färbungen zu erzielen, wird, wie leicht einzusehen, wesentlich erhöht durch Verwendung zu konzentrierter Küpen. Diese Verhältnisse haben dazu geführt, die beiden Operationen des Verküpens (Reduzierens) und des Färbens an getrennten Stellen vorzunehmen, d. h. die Reduktion der Farbstoffe in der sogenannten Stammküpe auszuführen und von ihr aus das Farbbad nach Bedarf mit reduziertem Farbstoff zu beschicken. Hierbei wird als Höchstbetrag ein Gehalt von etwa 2 g Farbstoff im Liter Farbbad angesehen. Dieses, die sogenannte Färbeküpe, wird nur bei Wollfärbungen ein wenig, etwa auf 50°, erwärmt; beim Färben auf pflanzlicher Faser erfolgt das Küpen bei gewöhnlicher Temperatur, in beiden Fällen durch einfaches Eintauchen des Färbegutes in die Küpe. Hierbei ist, ähnlich wie beim Beizen oder Beizenfärben, besonders darauf zu achten, daß eine vollkommen gleichmäßige Benetzung aller Teile des Materials stattfindet; selbst die Entstehung von Falten beim Färben von Stücken ist schon ausreichend, um die sich gegenseitig berührenden Flächen merklich heller und schwächer gefärbt erscheinen zu lassen. Auch die Anwendung genügender Mengen Reduktionsmittel, die den Sauerstoff des Färbegutes und des zum Färben benutzen Wassers unschädlich machen und eine vorzeitige oder zu schnelle Reoxydation der Leukoverbindung im Bade oder beim „Vergrünen“ verhüten sollen, ist für die Echtheit der Färbung von großer Bedeutung. Man läßt die Ware einige Zeit (bei Baumwolle 15 Minuten, bei loser Wolle und Garn $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde, bei Stückware 1 Stunde und bei Leinen mehrere Stunden) im Bade, um eine Vereinigung der Leukoverbindung mit der Faser zu veranlassen, zieht dann heraus und läßt nun den Oxydationsprozeß, das sogenannte „Vergrünen“, das schon durch den Sauerstoff der Luft bewirkt wird, vor sich gehen. Zunächst erscheint die Faser gelblich gefärbt, binnen kurzem jedoch geht das Gelb in Grün, die Mischfarbe aus Gelb und Blau, über und schließlich, nach Verlauf einiger Minuten, hat auch das Grün dem Blau des Indigos Platz gemacht. Ein einmaliges Eintauchen reicht bei der geringen Konzentration der Färbeküpe nur für ganz helle Töne aus. Will man dunklere Färbungen erzielen, so muß das Eintauchen zwei- oder dreimal wiederholt werden, bis die gewünschte Farbstärke erreicht ist. Im allgemeinen sind, wie oben erwähnt, die Färbungen um so echter, je mehr „Züge“ man zu ihrer Herstellung angewendet hat. Auch hat ein Zusatz von Eiweißstoffen (man wendet gewöhnlich auf 4 Teile Indigo 1 Teil einfachen Knochenleim an) sich bei Baumwollfärbungen als nützlich erwiesen, sowohl um

die Schönheit des Farbentones zu heben, als auch um die Reibechtheit zu erhöhen. Bei Verwendung kalkhaltiger Reduktionsmittel empfiehlt es sich, vor dem Spülen mit stark verdünnter, etwa 0,2 %iger (Salz- oder) Schwefelsäure zu säuern. Diese Operation findet beim Färben von Wolle mit Indigo stets, auch bei Anwendung von Natronlauge, statt, um alles Alkali aus der Faser zu entfernen. Zum Schluß wird mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Übungsbeispiel: Färben von Indigo mittels der Hydrosulfitküpe a) auf Baumwolle, b) auf Wolle.

a) Hydrosulfitküpe für Baumwolle.

1. Darstellung der Natriumhydrosulfitlösung. In 1 l käuflichen Natriumbisulfits von etwa 35° Bé werden 130 g Zinkstaub, der vorher mit 70 ccm Wasser angeteigt worden ist, allmählich eingerührt, so daß die Temperatur von 40° nicht überschritten wird. Nötigenfalls wird mit Eis gekühlt. Der Reduktionsprozeß vollzieht sich etwa nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumbisulfit}}{\overset{+\,Zn}{NaO_2S\cdot OH + HO\cdot SO_2Na}} \longrightarrow \underset{\text{Hydrosulfit}}{NaO_2S\cdot SO_2Na} + Zn(OH)_2\,,$$

wobei das durch die Reaktion entstehende $Zn(OH)_2$ vom überschüssigen Bisulfit gelöst wird:

$$Zn(OH)_2 + 2\,NaHSO_3 \longrightarrow ZnSO_3 + Na_2SO_3 + 2\,H_2O\,.$$

Es bildet sich also ein Lösungsgemisch bestehend aus Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$), neutralem Sulfit (Na_2SO_3) und Zinksulfit ($ZnSO_3$). Man bringt nach erfolgter Reduktion das Volumen durch Wasserzusatz auf 2 l und läßt das Gemisch 1 Stunde stehen. Inzwischen hat man 120 g gebrannten Kalk gelöscht und mit Wasser auf 600 ccm gebracht. Diese Kalkmilch fügt man unter Rühren zur Hydrosulfitlösung, rührt die Mischung im ganzen 20 Minuten um und überläßt sie alsdann während 2 Stunden der Ruhe, um eine völlige Ausfällung des Zinks und teilweise auch des Sulfits (s. o.) herbeizuführen. Die Flüssigkeit soll alkalisch reagieren und nach dem Abhebern oder Filtrieren 16—17° Bé zeigen. Man bewahrt sie in einem geschlossenen Gefäße auf und schützt sie gegen den Einfluß der Luft durch Überschichten mit Toluol.

2. Ansetzen der Stammküpe. 50 g einer 20 %igen Paste von synthetischem Indigo werden mit 25 ccm heißem Wasser gemischt und darauf mit 60 g Natronlauge von 25° Bé versetzt. Die in einem $^1/_2$ l-Kolben befindliche Mischung wird auf dem Wasser-

bade auf 45° erwärmt und mit 200—300 ccm der obigen Hydrosulfitlösung gemischt. Es muß eine grünlichgelbe Lösung von Indigweißnatrium (s. S. 306 und 334) entstehen.

3. Ansetzen der Färbeküpe. Ein Filterstutzen von 6 l Inhalt wird (bis etwa 5 cm vom Rande) mit Wasser gefüllt. Dazu werden ungefähr 10 ccm Hydrosulfitlösung und 5 ccm Natronlauge gegeben, um den Sauerstoff des Wassers unschädlich zu machen. Dann wird gut gemischt, und nachdem man schließlich die Färbeküpe mit der Stammküpe beschickt hat, kann das Färben der Baumwolle beginnen. Dieselbe wird vorher gründlich genetzt und zweckmäßig auf einem Messing-Sternreifen oder -Rahmen befestigt, um die Bildung von Falten zu vermeiden. Je nach der Stärke des gewünschten Farbentons gibt man ein, zwei oder mehrere Züge, wobei man jedesmal die Baumwolle etwa $^1/_4$ Stunde im Bade beläßt.

b) Hydrosulfitküpe für Wolle.

Handelt es sich um die Küpenfärbung von Wolle, so wird im allgemeinen ähnlich verfahren wie bei a, jedoch ist, wie erwähnt, eine zu stark alkalische Reaktion der Färbeküpe zu vermeiden, und zudem muß dieselbe auf etwa 40—50° C angewärmt und während des Färbens auf dieser Temperatur gehalten werden.

Die Stammküpe für je 1 l Flotte setzt sich beispielsweise zusammen aus 5 g 20 %iger Indigopaste, 2 ccm Natronlauge von 25° Bé und 30 ccm der Hydrosulfitlösung von 17—18° Bé. Nach erfolgter Reduktion des Indigos wird die Färbeküpe mit der erforderlichen Menge warmen Wassers angesetzt, unter Zusatz von etwa 2 ccm Hydrosulfitlösung für je 1 l Flotte, und nach Bedarf mit der Stammküpe beschickt. Die Färbung der Flotte soll grünlichgelb sein. Je nach dem Material gibt man den einzelnen Zügen eine verschieden lange Dauer. Bei loser Wolle genügt etwa $^1/_2$ Stunde, bei schweren Tuchen ist jedoch etwa 1 Stunde erforderlich, um eine gleichmäßige Durchfärbung auch der inneren Teile zu erreichen (s. o. S. 335). Ist die gewünschte Stärke des Farbentons erzielt, so wird gesäuert, gewaschen und getrocknet.

11. Erzeugung von Farbstoffen aus ihren Bestandteilen auf der Faser.

Diese Methode unterscheidet sich von den bisher beschriebenen dadurch, daß die bisher getrennt durchgeführten Prozesse der Farbstoffsynthese und des Färbens zeitlich und räumlich zusammenfallen, indem beide sich auf der zu färbenden Faser abspielen; daß also nicht, wie sonst üblich, dem Färben die Herstellung des dazu erforderlichen Farbstoffes vorausgeht. Es ist, wie

bereits auf S. 306 f. erwähnt, die hier zu beschreibende Methode nur unter bestimmten Voraussetzungen ausführbar; und obgleich man versucht hat, die mannigfaltigen theoretischen Möglichkeiten zu verwirklichen, die sich dem Färber darbieten, so ist die Zahl der Fälle, in denen diese Methode für die Praxis eine wirklich bedeutsame Rolle spielt, doch verhältnismäßig gering. Im nachfolgenden soll sie an zwei Beispielen näher erläutert werden, am Pararot und am Anilinschwarz.

1. Erzeugung von Pararot.

Dieses Verfahren kommt fast nur für Baumwolle in Betracht, zumal für die Erzeugung billiger und doch verhältnismäßig echter Rotfärbungen auf Wolle in genügender Zahl andere Farbstoffe zur Verfügung stehen; während das Pararot einer dringenden Nachfrage nach einem billigen Ersatz für Türkischrot auf Baumwolle in ausreichender Weise entspricht. Obwohl, wie schon auf S. 306 erwähnt, die chemische Reaktion, um die es sich bei der Erzeugung des Pararots handelt, äußerst einfach ist: Diazotieren eines primären Monamins ($O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$) und Kuppeln der Diazoverbindung

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle Cl}{\overset{}{N}} \equiv N$$

mit einer der einfachsten Azokomponenten (β-Naphtol), so stellen sich doch der sachgemäßen Ausführung des Pararotverfahrens nicht unerhebliche Schwierigkeiten entgegen, insbesondere was die Gleichmäßigkeit, den Blaustich und die Reibechtheit der erzielten Färbungen anlangt. Erwähnt sei übrigens an dieser Stelle, daß eine sehr wichtige Eigenschaft des Pararots, nämlich die sogenannte Sublimierechtheit, bei weitem nicht allen übrigen analog gebauten einfachen Monoazofarbstoffen zukommt. Viele von ihnen, die in anderen Richtungen sehr wohl brauchbar erscheinen, besitzen nämlich die für ihre technische Verwendbarkeit verhängnisvolle Fähigkeit, beim Erhitzen von der Faser abzusublimieren. Die Waschechtheit des Pararots beruht auf seiner Unlöslichkeit in Wasser und selbst in Seife, Soda und Natronlauge. Man erklärt diese Erscheinung wohl mit Recht durch die Annahme, daß dem Azofarbstoff eine o-chinoide Konstitution:

$$N{-}NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

(Naphthalinring mit $=N$ und $=O$)

Pararot

zukomme, die die Bildung eines wasserlöslichen Natronsalzes unmöglich mache. Die Farbstoffbildung erfolgt in der Weise, daß man zunächst das β-Naphtol auf die Faser bringt und alsdann die „naphtolierte" Baumwolle durch das „Diazobad" nimmt. Da das β-Naphtol keinerlei Affinität zur Baumwolle besitzt, so ist es begreiflich, daß die erste Schwierigkeit, die es zu überwinden gilt, darin besteht, das Naphtol in richtiger Weise auf der Faser zu befestigen, damit es nicht beim Durchgang durch das Diazobad von der Faser abfällt und außerhalb derselben den Azofarbstoff entstehen läßt. Dieser wäre nicht nur für die Färbung vollkommen verloren, sondern müßte auch sorgfältig durch Seifen aus der Baumwolle (an die er sich anhängt, ohne natürlich eine feste Verbindung mit ihr zu bilden) ausgewaschen werden, da er anderenfalls die Reibechtheit der Färbung erheblich beeinträchtigen würde. Entsprechend der Wichtigkeit des Pararots sind eine große Zahl von Verfahren zum Imprägnieren der Baumwolle mit β-Naphtol in Vorschlag gebracht worden, von denen eines im nachstehenden Abschnitt beschrieben werden soll.

Auch die Kupplung des β-Naphtols mit der Diazolösung ist ein Prozeß, der nur unter ganz bestimmten Bedingungen in normaler Weise verläuft und, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, von starken Nebenreaktionen begleitet ist, die, wie neuere Untersuchungen ergeben haben, auf die stark ausgeprägte Reaktionsfähigkeit des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids zurückzuführen sind. (Näheres siehe in der Beschreibung.)

Das Verfahren gestaltet sich folgendermaßen:

a) Vorbereitung des Garns. Da das Beizen des Garns mit β-Naphtol nur bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur (ca. 36°) erfolgen darf, so ist es zur Erzielung einer gleichmäßigen Durchtränkung unbedingt erforderlich, die Ware vorher von allen Verunreinigungen, vor allem von Fett- und Ölflecken zu befreien. Dies geschieht durch Abkochen mit Natronlauge und Wasserglas oder Soda und darauffolgendes Spülen und Trocknen. Ein einfaches Netzen mit heißem Wasser genügt nicht. Für feinere Artikel wählt man gebleichte Garne.

b) Präparation mit β-Naphtol. Das feingepulverte β-Naphtol wird mit der erforderlichen Menge konzentrierter Natronlauge angeteigt und durch Zugabe von heißem Wasser und Umrühren leicht in Lösung gebracht. Diese Lösung ist jedesmal frisch zu bereiten, da die an der Luft nach einiger Zeit (infolge Oxydation) eintretende Braunfärbung bei der späteren Entwicklung eine Trübung des blaustichig roten Farbentons veranlaßt. In neuerer Zeit verwendet

man statt des Ätznatrons eine Mischung aus Monopolseife und Ammoniak, wodurch nicht nur eine Braunfärbung der Lösung oder der präparierten Baumwolle vermieden, sondern auch der Blaustich des Pararots erhöht wird. Dem letzterwähnten Zwecke dient auch ein geringer Zusatz von 2,7-Naphtolsulfonsäure zum β-Naphtol (sogenanntes Nuanciersalz).

Um die gleichmäßige Durchtränkung der Baumwollfaser mit der Entwicklungsflüssigkeit (im Kupplungsbade) zu erleichtern, wird außerdem ein Türkischrotöl-Präparat und, zur Erhöhung des Blaustichs und zur besseren Befestigung der β-naphtolhaltigen Beizen während des Trocknens, Tonerdenatron zugesetzt. Letzteres ist in gelöster Form hinzuzufügen. Die Beizflüssigkeit wird schließlich auf ein bestimmtes, von der zu beizenden Garnmenge abhängiges Volumen eingestellt. In einigen Fabriken wird hierzu, um ein gleichmäßiges Rot zu erzielen, an Stelle des Wassers Leimlösung benutzt.

c) Das Trocknen. Die β-Naphtolpräparation beruht nur auf einer mechanischen Durchdringung der Faser; erst durch das Trocknen erlangt sie eine gewisse Beständigkeit. Hierbei darf die Temperatur jedoch nicht zu hoch steigen, weil sich anderenfalls das β-Naphtol unter Hinterlassung des Alkalis verflüchtigt. Am besten geschieht das Trocknen bei 50—55° während 4—5 Stunden unter öfterem Wenden. Das naphtolierte Garn ist, wegen der oben erwähnten Neigung des β-Naphtols sich zu oxydieren, möglichst bald weiter zu verarbeiten.

d) Die Diazotierung des p-Nitranilins. (Vgl. hierzu die Vorschrift auf S. 90.) Wird die Diazolösung nicht sofort gebraucht, so bewahre man sie an einem kühlen Orte und vor Licht sorgfältig geschützt in der stark sauren Form auf, wie sie bei der Herstellung erhalten wird, da sie weniger haltbar ist, wenn die Salzsäure durch Natriumacetat (oder Soda) abgestumpft ist.

Die stark saure Lösung ist allerdings zum Entwickeln des Pararots noch nicht geeignet, da die Azofarbstoffbildung aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und β-Naphtol glatt nur in neutraler oder besser in essigsaurer Lösung vor sich geht. Ein nicht zu großer Überschuß an Essigsäure schadet nichts. Hingegen empfiehlt es sich nicht, die Diazolösung mittels Soda anzuneutralisieren, da auch bei vorsichtiger Sodazugabe sehr leicht Nebenreaktionen in der Diazolösung hervorgerufen werden, die zur Entstehung eines sehr minderwertigen Rots Anlaß geben. Der beim Abstumpfen der Salzsäure mittels Acetat etwa entstehende braune Schaum wird unmittelbar vor Verwendung der Diazolösung abfiltriert.

e) Die Entwicklung des Pararots auf der Faser. Sie erfolgt beim Eingehen mit der sorgfältig getrockneten und abgekühlten Baumwolle in das Diazobad. Hierbei findet eine rasch verlaufende chemische Umsetzung zwischen der Diazoverbindung und dem β-Naphtol statt (vgl. S. 93).

f) Fertigstellen des gefärbten Garns. Das nach erfolgter Kupplung gut ausgewundene Garn wird zunächst mit kaltem Wasser, dann mit 50—90° warmem Wasser gespült oder geseift und schließlich nochmals gespült, geschleudert und getrocknet. Das Spülen oder Seifen bei 50—60° gibt den richtigen Blaustich. Bei ungebleichter Baumwolle ist der Untergrund etwas trüb und gelbstichig; man chlort deshalb, nach der Entwicklung, mit Chlorkalklösung von $^1/_2$° Bé.

Übungsbeispiel.

Pararot auf 20 g Baumwolle.

Ausgangsmaterial: 5 g β-Naphtol,
6,9 g p-Nitranilin.

Hilfsstoffe: 5 g Natronlauge von 36° Bé, 2 ccm Türkischrotöl, 3 g Tonerdenatron, (8 + 4) ccm konzentrierte HCl (D 1,19), 150 g Eis, 3,45 g $NaNO_2$ 100 $^0/_0$ ig.

Ausführung. 5 g β-Naphtol, 5 g Natronlauge von 36° Bé, 100 ccm Wasser, 2 ccm Türkischrotöl, 3 g Tonerdenatron (in Wasser gelöst) werden gemischt und auf 1 l Wasser aufgefüllt. Zur Diazotierung verwendet man 6,9 g p-Nitranilin und die entsprechenden, auf S. 90 angegebenen Mengen Salzsäure und Nitrit. Die Diazolösung wird nach dem Filtrieren gleichfalls auf 1 l aufgefüllt und darauf mit so viel Natriumacetat versetzt, daß Kongopapier nicht mehr gebläut wird. Das übrige s. o.

2. Erzeugung von Anilinschwarz.

Obwohl dieses Verfahren große technische Bedeutung besitzt, weil es, in richtiger Weise ausgeführt, ein nicht nur sehr echtes, sondern auch sehr schönes Schwarz auf Baumwolle liefert, so haben doch die Bestrebungen, die rein chemische Seite der Schwarzerzeugung aufzuklären, bisher noch nicht zu zweifelsfreien Ergebnissen geführt. Man ist daher vorläufig auf mehr oder minder bestimmte Vermutungen über den Reaktionsverlauf angewiesen. Immerhin dürfte der Versuch angezeigt sein, sich in Anlehnung

an das in den Abschnitten VIII, IX, X und XI über die Indamin-, Azin-, Oxazin- und Thiazinbildung Gesagte und unter Zugrundelegung der nachstehenden Formeln:

H_2N

I

H_2N NH

II

NH N

III

N_2H N N N

IV a

H_2N N NH N

IV b

H_2N N N NH

IV c

HN N N N

V

H_2N N N N

VI

H_2N NH NH N N NH N N

VII

H_2N NH N N N N N N

VIII

H_2N NH NH N N N N N

IX

H_2N NH N NH N N Cl N NH

X a

Xb

XI

XII

wenigstens eine ungefähre Vorstellung zu machen von den Oxydationsprodukten, die als Zwischenstufen vom Anilin zum Schwarz führen, wobei an den großen Einfluß erinnert sei (vgl. S. 237), den das Medium auf den Reaktionsverlauf ausübt. Wie durch die Formeln zum Ausdruck gebracht werden soll, handelt es sich auch bei der Anilinschwarzbildung wahrscheinlich um eine mehrfache Wiederholung von zwei chemischen Vorgängen, die in ihrer einfachsten Form sich folgendermaßen darstellen lassen:

a) NH_2–C_6H_4–NH_2 + O ⟶ NH=C_6H_4=NH + H_2O und b) NH=C_6H_4=NH + H–X ⟶ NH_2–C_6H_4–NHX.

a) bedeutet die Oxydation eines (o- oder) p-Diamins zum (o- bzw.) p-Chinondiimin und b) die Anlagerung eines in zwei Teile (H und X) sich spaltenden Moleküls HX an das o- bzw. p-Diimin, wobei in gewissen Fällen die Anlagerung auch die Form einer intramolekularen Umlagerung annimmt. Dies gilt für den Übergang der o-Chinoniminverbindungen in hydrierte Azine (vgl. S. 244ff.):

II ist das p-Aminodiphenylamin, welches durch Oxydation von Anilin erhalten werden kann, III das Phenylchinondiimin, IVb oder c ist vielleicht identisch mit dem sogenannten Esmeraldin (= Emeraldin), das als Zwischenprodukt bei der Anilinschwarzdarstellung schon seit längerer Zeit erkannt und durch den ausgesprochen grünen Farbenton seiner Salze ausgezeichnet ist. Formel Xa wäre für das Anilinschwarz in Betracht zu ziehen, dem danach die

Zusammensetzung $C_{48}H_{35}N_8Cl$ zukäme. Es erscheint aber leicht möglich, daß durch weitere Oxydation auch die beiden hydrierten Azinringe verschwinden, oder daß die beiden äußeren Azinringe eine Oxydation erleiden, während der mittlere in der hydrierten Form bestehen bleibt (vgl. Formel XI).

Es soll mit dem oben wiedergegebenen Schema nicht der Ansicht Ausdruck gegeben werden, als ob die Kondensationen und Polymerisationen bei der Anilinschwarzbildung lediglich in dem einen angedeuteten Sinne verlaufen könnten. Es ist vielmehr anzunehmen, daß mehrere Reaktionen nebeneinander sich abwickeln, indem z. B. das Phenylchinondiimin (III) sich mit dem Emeraldin (IVb oder c) zum Körper $C_{36}H_{30}N_6$ von der Konstitution XII bzw. $C_{36}H_{31}N_6Cl$ von der Konstitution Xb verbindet. Im übrigen wird der Reaktionsverlauf bei der Schwarzbildung auch in hohem Maße von den Reaktionsbedingungen abhängig sein; und diese sind bei den verschiedenen Verfahren zur Erzeugung des Anilinschwarz durchaus nicht gleich, wenn auch die Entstehung des Schwarz in allen Fällen an gewisse Voraussetzungen gebunden ist. Bei so empfindlichen Prozessen, bei denen z. B. sehr geringe Unterschiede in der Acidität des Mediums den Gang der Farbstoffsynthese schon merklich beeinflussen, wäre es sicherlich verfehlt, den Reaktionsverlauf in allen Fällen durch ein einziges Schema erklären zu wollen.

Als Oxydationsmittel gelangen die Chlorate und Bichromate zur Anwendung, als Sauerstoffüberträger Kupfer- und Vanadiumsalze und in gewissem Sinne auch Eisenverbindungen in Form des Ferrocyankaliums.

Im nachfolgenden soll das Verfahren zur Erzeugung eines als „Oxydationsschwarz“ bezeichneten Anilinschwarz auf Baumwolle beschrieben werden, welches bei guter und richtiger Ausführung ein sehr schönes und echtes Schwarz liefert. Eine große Schwierigkeit ist bei diesem Verfahren bedingt durch die Gefahr, daß durch die Entwicklung des Schwarz in saurem Medium bei einer Temperatur von 30—40° leicht eine erhebliche Schwächung der gegen Säuren äußerst empfindlichen Baumwollfaser eintritt. Eine solche Schwächung der Faser bedeutet selbstverständlich einen empfindlichen Verlust, weshalb bei der Ausführung des Verfahrens die äußerste Vorsicht geboten ist.

Übungsbeispiel.

Erzeugung von „Oxydationsschwarz“ auf 20 g Baumwolle.

Ausgangsmaterial: (12 + 1) g Anilinchlorhydrat.

Hilfsstoffe: 12,5 ccm n-Natronlauge, 4 g essigsaure Tonerde von

14° Bé, 27 g Essigsäure 30%ig, 1 g konzentrierte HCl (D 1,18), 1 g Kupfersulfat, 5,1 g Natriumchlorat, 3 g Bichromat, 3,5 g konzentrierte H_2SO_4, (12,5 + 10) ccm einer 1%igen Bichromatlösung.

Ausführung. Die Baumwolle wird zunächst in üblicher Weise mit ganz verdünnter Natronlauge während einer Stunde abgekocht. Man verwendet für 20 g Baumwolle etwa 1/2 l einer ungefähr 0,1%igen Natronlauge (= 12,5 ccm n-Natronlauge auf 1/2 l Wasser); nach dem Kochen wird die Ware ausgewaschen und zentrifugiert und unmittelbar darauf in noch feuchtem Zustande 15 Minuten hindurch bei gewöhnlicher Temperatur mit 250 ccm einer Anilinlösung durchtränkt, die man dadurch erhält, daß man eine Mischung aus 12 g Anilinchlorhydrat (in der entsprechenden Menge Wasser gelöst), 4 g essigsaurer Tonerde von 14° Bé, 2,7 g Essigsäure 30%ig, 1 g konzentrierter HCl (D 1,13), 1 g Kupfersulfat, und 5,1 g Natriumchlorat durch Wasserzusatz auf 8° Bé einstellt. Nach gleichmäßiger Durchtränkung wird die Baumwolle zentrifugiert und darauf in der Trockenkammer 3—4 Stunden hindurch bei 30—40° „verhängt". Hierbei geht der Oxydationsprozeß vor sich, der etwa bis zum Esmeraldin (IVb oder c) führt und der Baumwolle eine gleichmäßig grasgrüne Färbung verleiht. Sollten sich noch einzelne helle Stellen zeigen, so läßt man die Ware bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft hängen, bis ein gleichmäßiges Grün entstanden ist. Zur Erzeugung des Schwarz bedarf es nun noch einer weiteren Nachbehandlung mit Bichromat. Man benutzt dazu eine Lösung von 3 g Bichromat und 1 g Anilinchlorhydrat in 100 ccm Wasser. Man geht mit der Baumwolle ein und arbeitet sie während 10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur durch. Nach dem Herausnehmen läßt man sie noch 12 Stunden in feuchtem Zustande hängen; alsdann gelangt die Ware in ein 30° warmes Bad, enthaltend in 1/2 l Wasser 3,5 g konzentrierte Schwefelsäure und 12,5 ccm einer 1%igen Bichromatlösung, in dem sie unter häufigem Umziehen etwa 1/4 Stunde belassen wird. Von hier aus wird sie in ein 60° warmes Bad übergeführt, das in 1/2 l Wasser 10 ccm einer 1%igen Bichromatlösung enthält. Schließlich wird die Baumwolle, nachdem das Schwarz entwickelt ist, in einer 60° heißen Seifenlösung (1/2 l Wasser + 10 ccm einer 10%igen Seifenlösung) 1/4 Stunde hindurch gründlich gewaschen, dann mit Wasser gespült und getrocknet.

Sechstes Kapitel.

Untersuchung und Bestimmung der Farbstoffe in Substanz und auf der Faser.

A. Untersuchung und Bestimmung der Farbstoffe in Substanz.

Gegenüber der im Abschnitt IV beschriebenen und ausführlich erläuterten synthetischen Darstellung der Farbstoffe spielt die Untersuchung und Bestimmung der Farbstoffe in Substanz zwar nur eine untergeordnete Rolle, soll aber doch im Rahmen des vorliegenden Buches nicht gänzlich unberücksichtigt bleiben, da die analytische Tätigkeit bisweilen eine nicht uninteressante Ergänzung der Farbstoffsynthese bildet. Meist allerdings handelt es sich dabei um ganz spezielle Zwecke, wenn es z. B. gilt, einen im Handel erscheinenden Farbstoff unbekannter Art und Konstitution zu identifizieren. Die in solchen Fällen zu lösende Aufgabe erstreckt sich nach zwei Richtungen: Neben der chemisch-physikalischen Prüfung des fraglichen Farbstoffes ist die koloristische Untersuchung, die sich mit den Färbeeigenschaften des Farbstoffes befaßt und die für den Farbstoff in Betracht kommenden Färbemethoden ausfindig zu machen hat, von Bedeutung. In chemisch-physikalischer Hinsicht ist zunächst, neben der Löslichkeit, die Frage zu entscheiden, ob der Farbstoff ein chemisches Individuum oder ein Gemisch mehrerer Körper darstellt, insbesondere ob er nur ein einziges färbendes Prinzip enthält, oder ob mehrere Farbstoffe (behufs Erzielung des gewünschten Farbentones) in ihm vereinigt sind (s. S. 299).

Färbende Verunreinigungen (die normalerweise überhaupt nicht vorhanden sein sollten) oder absichtlich zugefügte Farbstoffe lassen sich bei einiger Übung meist leicht und in einfachster Weise erkennen (erstere an ihrem schmutzigen und trüben Ton), wenn man die zu untersuchende Probe in Wasser löst und auf Fließpapier ausgießt; es bildet sich alsdann in der Regel um den eigentlichen Farbstoff ein andersfarbiger Rand. Diese auf der verschiedenen

Wanderungsgeschwindigkeit der Farbstoffe in capillaren Gefäßen beruhende Capillaranalyse, deren Ausbildung vor allem den eingehenden Untersuchungen Goppelsröders zu verdanken ist, läßt sich noch weiter dadurch verfeinern, daß man den zu untersuchenden Farbstoff in verschiedenen Lösungsmitteln löst und in diese Lösungen Streifen von schwedischem Filtrierpapier einhängt. Je nach der Wanderungsgeschwindigkeit der Farbstoffe entstehen, falls Farbstoffmischungen vorliegen, verschieden gefärbte Zonen, die einen sehr weitgehenden Einblick in die Zusammensetzung der Proben gewähren. Ein anderes, ebenso gutes wie einfaches Mittel zur Trennung von Farbstoffgemischen besteht darin, daß man eine Probe der Mischung über ein angefeuchtetes Papier hinwegbläst. Die einzelnen durch Verstäubung getrennten Teilchen lösen sich dann auf dem feuchten Papier, jedes mit seiner eigenen Farbe, auf und lassen dadurch leicht die Zusammensetzung erkennen.

Zwei optische Methoden sind die Spektroskopie, in neuester Zeit von Formánek entwickelt, und die Kolorimetrie.

Die Spektroskopie beruht auf dem unterschiedlichen Absorptionsvermögen von Farbstofflösungen für die einzelnen Strahlengattungen. Jeder Farbstofflösung kommt ein bestimmtes Spektrum zu, das durch dunkle, den absorbierten Strahlen entsprechende Stellen — Streifen oder Bänder — unterbrochen ist; so z. B. ist bei gelben Farbstofflösungen der blaue Teil des Spektrums unsichtbar, bei roten der grüne, bei grünen der rote und bei blauen der gelbe. Aus der Lage der sichtbaren und der unsichtbaren Teile des Spektrums, deren Bestimmung durch ein Vergleichsspektrum nebst Skala erleichtert wird, kann man in vielen Fällen wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung der Farbstoffe gewinnen. Eine nicht zu vernachlässigende Rolle bei diesen spektroskopischen Untersuchungen spielt hier, wie auch bei der Erkennung der Farbstoffe auf der Faser (s. u.), das Lösungsmittel, als welches vornehmlich Wasser und Alkohol, bisweilen auch Amylalkohol oder Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure in Betracht kommen.

Die von verschiedenen Seiten konstruierten Kolorimeter dienen zur Feststellung der Stärke von Farbstoffen, und zwar durch Vergleich der aus ihnen hergestellten Lösungen mit anderen Farbstofflösungen von bekanntem Gehalt. Mit einiger Sicherheit vergleichbar sind in der Regel aber nur Farbstoffe von gleichem oder sehr nahe verwandtem Farbenton, da anderenfalls optische Täuschungen stark von der Wirklichkeit abweichende Ergebnisse zeitigen. Auch bietet eine derartige Prüfung der Farbstärke nicht ohne weiteres einen Anhalt für das eigentliche Färbevermögen, welches haupt-

sächlich von dem Verhalten des Farbstoffes gegenüber der zu färbenden Faser abhängig ist.

An die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften des Farbstoffes schließt sich die chemische Analyse, nachdem die Einheitlichkeit des Farbstoffes durch voraufgehende Versuche festgestellt worden ist. Allerdings gibt die bloße Kenntnis der elementaren Zusammensetzung des Farbstoffes nur in beschränktem Maße einen Aufschluß über die Konstitution. Immerhin kann sie sich in vielen Fällen als nützlich erweisen. Wichtiger als die Elementaranalyse ist die Prüfung des zu untersuchenden Farbstoffes auf sein Verhalten gegenüber den verschiedenen chemischen Reagenzien. Es sind zur Erleichterung dieser Aufgabe von Weingärtner und Green sowie von Rota Tabellen aufgestellt worden, die einen systematischen Gang der Untersuchung ermöglichen, ähnlich wie dies bei der Analyse anorganischer Verbindungen zu geschehen pflegt. Von größter Bedeutung ist hierbei eine Reaktion, die der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metallverbindungen und der nachfolgenden Behandlung der etwa entstandenen Sulfide mit verdünnten Mineralsäuren an die Seite zu stellen ist. Diese Reaktion besteht in der Einwirkung von Reduktionsmitteln ($SnCl_2 + HCl$, Zinkstaub + HCl oder Ammoniak, Hydrosulfit usw.) auf die Farbstoffe und der darauffolgenden Behandlung der Reduktionsprodukte (falls solche entstanden sind) mit Oxydationsmitteln (Eisenchloridlösung oder 1 $^0/_0$ige Chromsäurelösung; sehr oft reicht sogar der Sauerstoff der Luft schon aus). Man teilt danach die Farbstoffe ein

1. in solche, die überhaupt nicht oder nur sehr schwer und unvollkommen reduziert werden (z. B. Chinolingelb und Primulin),
2. in solche, die langsam und unvollkommen reduziert werden (z. B. Thiazolgelb),
3. in solche, die durch die Reduktion eine Farbenänderung erleiden oder nur durch einen Teil der Reduktionsmittel reduziert werden (z. B. Alizaringelb), und schließlich,
4. in solche, die sich leicht reduzieren lassen (z. B. Nitro- und Azofarbstoffe).

Innerhalb dieser Gruppen kommt dann als weiteres Unterscheidungsmittel in Betracht, ob die Farbstoffe sich schon an der Luft wieder in den ursprünglichen Farbstoff zurückverwandeln (z. B. Azin-, Thiazin- und Oxazinfarbstoffe); oder ob sie zwar nicht an der Luft, wohl aber durch Oxydationsmittel die Reoxydation

erfahren (z. B. Triphenylmethanfarbstoffe); oder endlich ob sie überhaupt nicht wieder die ursprüngliche Färbung annehmen (z. B. Nitro- und Azofarbstoffe). Als wichtiges Reagens wird auch eine wäßrige Lösung mit 10% Tannin + 10% Natriumacetat benutzt, mittels deren die basischen Farbstoffe (die Azine, Thiazine, Oxazine, Acridine, die Triphenylmethan- und Xanthenfarbstoffe, sowie die basischen Azofarbstoffe) aus ihren wäßrigen Lösungen ausgefällt werden; ähnlich wirkt eine Lösung von 2 g Pikrinsäure + 5 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser. Näher auf diese analytischen Methoden an dieser Stelle einzugehen, würde zu weit führen.[1]

Nach beendigter physikalischer und chemischer Untersuchung, die übrigens in schwierigen Fällen nur zu unsicheren Ergebnissen führt und durch die koloristische Analyse eine sehr notwendige Ergänzung erfahren muß, besteht die wesentlichste Aufgabe darin, die Färbeeigenschaften des zu prüfenden Materials festzustellen, d. h. diejenigen Färbemethoden ausfindig zu machen, welche den Eigenschaften des Farbstoffes am vollkommensten entsprechen. Diese Untersuchung beruht ganz und gar auf den im Abschnitt über das Färben (s. Kapitel V) ausführlich erörterten Grundsätzen und Tatsachen. Man wird demgemäß den Farbstoff direkt färben (auf Wolle und auf Baumwolle) nach Art der basischen Farbstoffe, der sauren Farbstoffe, der Salzfarben und der Schwefelfarbstoffe; man wird ihn auf gebeizte Wolle (Tonerde oder Chrom) und auf gebeizte Baumwolle (Tannin + Brechweinstein) färben. Man wird nach der Ausfärbung ihn auf der Faser nachbehandeln, z. B. mit Fluorchrom oder mit Bichromat und Schwefelsäure, mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit Kupfersulfat oder mit Diazoverbindungen. Man wird ihn auf der Faser diazotieren und mit den üblichen Azokomponenten kuppeln, man wird ihn verküpen. Bezüglich weiterer Einzelheiten muß auch hier auf die bei Heermann angeführten Tabellen[2] verwiesen werden.

B. Untersuchung und Bestimmung der Farbstoffe auf der Faser.

Die bei dieser Untersuchung zur Anwendung gelangenden Methoden sind sehr nahe verwandt mit den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen, zum Teil sogar mit ihnen identisch, sofern es nämlich gelingt, den Farbstoff in genügender Menge von der

---

[1] Ausführlichere Angaben finden sich in dem Buche von Paul Heermann: Koloristische und textilchemische Untersuchungen.

[2] S. 8 und S. 12—44 (1. Auflage).

Faser abzuziehen, so daß nunmehr seine Lösung für die weitere Prüfung zur Verfügung steht. Als sehr nützlich erweist sich auch in diesen Fällen die bereits oben erwähnte spektroskopische Untersuchung, zumal FORMÁNEK umfangreiche Tabellen ausgearbeitet hat, die, einige experimentelle Übung vorausgesetzt, die Auffindung der einzelnen Farbstoffindividuen erleichtern. Allerdings reicht, bei der nahen Verwandtschaft zwischen den einzelnen Angehörigen gerade der technisch wichtigsten Farbstoffklassen und bei dem stetigen Anwachsen der in der Färbereitechnik benutzten Farbstoffe, auch diese Methode manchmal nicht aus, um eine sichere und zweifelsfreie Identifizierung zu ermöglichen. Unter solchen Umständen bietet dann allein die Synthese und der Vergleich des synthetischen Produkts mit dem zu untersuchenden Farbstoff die sichere Gewähr der richtigen Erkennung.

Einen weitgehenden Aufschluß über den Charakter der Farbstoffe gewährt die Feststellung ihres Verhaltens gegenüber den auf S. 252 ff. beschriebenen Echtheitsproben. Man wird kaum in Versuchung kommen, z. B. einen wasch- und alkaliunechten basischen Farbstoff auf Wolle für einen Beizenfarbstoff zu halten und umgekehrt, so daß allein schon die Feststellung, ob eine Beizenfärbung vorliegt oder nicht (wozu unter Umständen eine Veraschungsprobe erforderlich ist, die auch die Art der Beize erkennen läßt) den Kreis der in Betracht kommenden Farbstoffe wesentlich einengt. Setzt der Farbstoff seiner Ablösung von der Faser bei Anwendung der gewöhnlichen Mittel infolge seiner Echtheit einen erheblichen Widerstand entgegen, so behandelt man die Färbung mit schärfer wirkenden Reagenzien, wie Alkohol, Alkohol + Salzsäure, Alkohol + Aluminiumsulfat, verdünnte Salzsäure, Zinnchlorür + Salzsäure, verdünnte Oxalsäure, Eisessig + Schwefelsäure usw. Die Untersuchung gestaltet sich etwas verschieden, je nachdem ob es sich um rote und rotbraune, gelbe und orange, grüne, blaue und violette oder endlich um schwarze Farbstoffe handelt. Zur Erleichterung dieser Prüfungen sind, nach dem Farbenton getrennt, ausführliche Tabellen aufgestellt worden, die sich im HEERMANNschen Buche[1] abgedruckt finden und auf die hier verwiesen sein mag.

[1] S. 297—301 und 312—383 (1. Auflage).

Siebentes Kapitel.

Prüfung der Färbungen auf Echtheit.

Wie im Abschnitt V aus den Darlegungen über das Färben der tierischen und pflanzlichen Fasern an vielen Stellen zu ersehen war, spielt die Echtheit der Färbungen eine außerordentlich bedeutsame Rolle. Es kommt, wie leicht verständlich, in den meisten Fällen nicht lediglich darauf an, die betreffenden Materialien zu färben, sondern die erzielten Färbungen sollen auch echt sein, d. h. sie sollen, ohne wesentliche Veränderungen zu erleiden, allen denjenigen Einflüssen widerstehen können, denen sie bei der weiteren Verarbeitung oder Bearbeitung oder sonstigen Verwendung der gefärbten Materialien ausgesetzt sind. Wenn in heutiger Zeit in vielen Fällen die Färbungen den Anforderungen leider nicht entsprechen, die von den Verbrauchern an sie gestellt werden, so liegt dies keineswegs an einem Mangel genügend echter und für den besonderen Zweck geeigneter Farbstoffe, sondern fast durchgehends an dem höchst verwerflichen Bestreben, durch Verwendung billiger und als schlecht bekannter Farbstoffe eine Ersparnis an der unrichtigen Stelle zu machen. Farbstoffe, die allen den unten zu erwähnenden Echtheitsanforderungen entsprechen, gibt es freilich nicht; aber für die meisten Zwecke genügt eine teilweise Echtheit. Von Stoffen, die, wie z. B. Möbelstoffe, bestimmungsgemäß nicht gewaschen zu werden brauchen, wird man keine sonderliche Wasch- oder Schweißechtheit verlangen; dafür müssen sie aber um so vollkommener den Einflüssen des Sonnenlichts widerstehen oder reibecht sein. Andererseits wird man von einem Fasermaterial, das häufiger Wäsche unterworfen werden soll, verlangen dürfen, daß es mit einem durchaus waschechten Farbstoff gefärbt ist; während bei ihm die Echtheit etwa gegen Chloren oder Schwefeln vielleicht von gänzlich untergeordneter Bedeutung ist. Man wählt vernünftigerweise den gerade für den besonderen Fall geeigneten Farbstoff aus, was nicht die geringste Schwierigkeit bereitet, da die Farbenfabriken die Eigenschaften der

von ihnen ausgegebenen Farbstoffe nach allen Richtungen sehr sorgfältig zu erforschen pflegen und den Verbrauchern sehr genauen Aufschluß über die Verwendbarkeit ihrer Farbstoffe für den einen oder anderen Zweck zu erteilen in der Lage sind.

Bei der großen Mannigfaltigkeit der auf synthetischem Wege herstellbaren und hergestellten Farbstoffe dürfte kaum ein die Färbereien in erheblicherem Maße berührendes Bedürfnis auftauchen, dem nicht alsbald in geeigneter Weise Rechnung getragen werden könnte — falls die Verbraucher, also zunächst die Färber selbst, gewillt sind, den entsprechenden Preis für einen wirklich guten Farbstoff zu zahlen.

Die wichtigsten Echtheitseigenschaften, die bei der gewerblichen Verarbeitung oder der privaten Benutzung der gefärbten Materialien in Betracht kommen, sind: die Echtheit gegen Licht, Wäsche, Walke, Wasser (Regen), Säuren, Alkali, Schweiß, Chlor, Luft (Atmosphärilien) und Straßenschmutz, dann die Echtheit beim Pottingprozeß (heißes Wasser), beim Dekatieren (trockener und nasser Dampf), Carbonisieren (Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure — von etwa 6° Bé — auf ca. 90°), Reiben, Bügeln, Schwefeln (SO_2) und beim Erhitzen auf höhere Temperatur (der Farbstoff darf nicht von der Faser absublimieren). Ferner ist von Wichtigkeit das Verhalten der Färbungen bei künstlicher Beleuchtung (der Farbenton soll sich dabei nicht ändern), und schließlich kommt für die Farbstoffe selbst in Betracht ihre Löslichkeit, ihre Affinität zur Faser (d. h. ob die Bäder beim Färben erschöpft werden oder nicht), ihre Stärke, ihr Ton, ihr Verhalten beim Färben in kupfernen Kesseln (es soll keine Zerstörung oder merkliche Änderung des Farbstoffes eintreten), ihr Egalisierungsvermögen (d. h. die Fähigkeit, auch bei nicht ganz homogenem Material gleichmäßige Färbungen zu liefern, also z. B. bei rauher Wolle die aus dem Gewebe hervorragenden Fasern nicht kräftiger anzufärben als das Grundgewebe selbst) und die Fähigkeit, schwere, dichte Stoffe durchzufärben. Diese vorgenannten Echtheitsproben haben selbstverständlich nicht alle die gleiche Bedeutung, und es sollen daher in den folgenden Abschnitten nur diejenigen Prüfungsmethoden eine nähere Erläuterung finden, die von besonderer praktischer Wichtigkeit sind.

1. Die Lichtechtheit.

Es ist eine bemerkenswerte Eigenschaft vieler Farbstoffe, bei der Belichtung der mit ihnen gefärbten Materialien mit direktem Sonnenlicht sehr bald eine wesentliche Veränderung ihres Tones zu

erfahren, eine Erscheinung, die man mit dem Ausdruck „Verschießen" zu belegen pflegt. Dieser Mangel haftete besonders den ersten künstlichen Teerfarbstoffen aus der Triphenylmethanreihe an, während z. B. die Alizarinfarbstoffe fast durchgängig sehr lichtechte Färbungen liefern.

Die Echtheitsprobe erfolgt in sehr einfacher Weise durch direkte Belichtung der Ausfärbungen, und zwar am besten im Freien, ohne sie etwa mit einer Glasplatte zu bedecken. Sichere und vergleichbare Ergebnisse gewinnt man durch eine derartige Belichtungsprobe aber nur dann, wenn man den auf seine Echtheit zu prüfenden Farbstoff gleichzeitig und möglichst unter genau den nämlichen Bedingungen mit einem anderen Farbstoff von gleichem Ton, gleicher Stärke und von bekannten Echtheitseigenschaften der Belichtung aussetzt, wobei es sich ferner noch empfiehlt, einen Teil der beiden Ausfärbungen mit Holz oder kräftiger, lichtundurchlässiger Pappe zu bedecken, um nach beendigter Prüfung den belichteten Teil mit dem unbelichteten, also unverändert gebliebenen, unmittelbar vergleichen zu können.

2. Die Waschechtheit.

Die Frage der Waschechtheit ist von großer Bedeutung für alle diejenigen Farbstoffe, die zum Färben von Kleidungsstücken und ähnlichen, häufiger Wäsche ausgesetzten Stoffen bestimmt sind. Hierbei ist allerdings wieder ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen den Färbungen auf Wolle und auf Baumwolle zu machen. Entsprechend ihrer großen Empfindlichkeit selbst gegen verdünnte Alkalien wird Wolle beim Waschen einer ganz anderen Behandlung unterworfen wie die Baumwolle, die selbst Kochen mit verdünnter Natronlauge, Soda- oder Seifenlösung sehr wohl verträgt und daher beim Waschen auch einer viel weitergehenden Beanspruchung in dieser Richtung unterworfen wird als Wolle. Demgemäß müssen auch die Proben auf Waschechtheit dem unterschiedlichen Verhalten der beiden Fasermaterialien angepaßt werden. Dies geschieht in folgender Weise:

a) Prüfung der Wollfärbungen auf Waschechtheit. Man stellt sich eine Lösung her, die im Liter 5 g Schmierseife und 3 g Soda enthält und geht bei 30 bis höchstens 40° mit der zu untersuchenden Ware in das Bad ein. Nachdem man sie etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde kräftig durchgearbeitet hat, wird sie in reinem Wasser gründlich gespült und getrocknet. Die Wollfärbung soll alsdann keine Veränderungen, weder des Tones noch der Stärke, erlitten

haben, und das Seifen-Sodabad soll bei vollkommen echten Farbstoffen völlig farblos sein. Diese Probe kann verschärft werden dadurch, daß man sie mit demselben Material ein- oder zweimal wiederholt, und ferner auch dadurch, daß man die gefärbte Wolle mit weißer Wolle, Baumwolle und Seide zusammen im nämlichen Bade behandelt, um festzustellen, ob der Farbstoff infolge des sogenannten „Blutens“ die mitgewaschenen weißen Stoffe anfärbt.

b) Prüfung der Baumwollfärbungen auf Waschechtheit. Die zum Waschen benutzte Flüssigkeit enthält gleichfalls 5 g Schmierseife und 3 g Soda, wie oben für Wolle angegeben; jedoch wird die Temperatur bis zum Kochen getrieben und diese Prozedur sollen echte Baumwollfärbungen aushalten, ohne zu „bluten“ und vor allem ohne die mitgewaschene weiße Baumwolle anzuschmutzen. Von den besonders echten Farbstoffen wird verlangt, daß die gefärbten Materialien die gleiche Behandlung auch bei mehrmaliger Wiederholung ohne erhebliche Veränderungen überstehen. Will man das Verhalten der Färbungen gegenüber mitgewaschener Wolle und Seide prüfen, so darf man selbstverständlich mit der Temperatur des Bades nicht über 40° hinausgehen.

3. Regen-(Wasser-)Echtheit.

Es liegt auf der Hand, daß insbesondere diejenigen Stoffe, sei es Wolle oder Baumwolle, die zur Herstellung menschlicher Kleidungsstücke dienen sollen, mit Farbstoffen gefärbt werden müssen, die gegen Wasser, d. h. z. B. gegen die Einwirkung von Regen, Nebel und Schnee beständig sind, eine Forderung, gegen die bekanntlich, vor allem bei der Herstellung von Damenstoffen, leider sehr oft verstoßen wird.

Das „Bluten“ der Wollfärbungen unter der Einwirkung von Wasser zeigt sich auch bei solchen Farbstoffen, die aus saurem Bade sehr gut ausziehen, also anscheinend gegen kochendes Wasser beständig sind. Es wäre aber durchaus verfehlt, daraus die Schlußfolgerung zu ziehen, daß solche Farbstoffe die gleiche Unempfindlichkeit gegenüber kaltem, aber reinem Wasser zeigen müssten. Im Gegenteil gibt es, wie gesagt, eine Reihe von sauren Farbstoffen für Wolle, die bei der Behandlung mit Regenwasser, insbesondere dann, wenn diese Behandlung wiederholt wird, oder wenn man die gefärbte Wolle längere Zeit, etwa 3 Stunden hindurch, im Wasser liegen läßt, sehr stark auf die mitverflochtene oder aufgenähte Wolle, Baumwolle oder Seide abbluten. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß durch das Wasser zunächst diejenigen

noch in der Wolle befindlichen Säuremengen herausgewaschen werden, welche während des Färbeprozesses aus dem — überschüssige Säure enthaltenden — Bade von der Wolle aufgenommen wurden und deren Vorhandensein, wie auf S. 313 erwähnt, im allgemeinen eine wesentliche Voraussetzung für das völlige Ausziehen der Farbbäder bildet. Fällt diese Voraussetzung fort, so geht allmählich ein nicht unbeträchtlicher Teil des Farbstoffes in Lösung, bzw. er färbt die dem Bade beigegebenen weißen Muster von tierischen oder pflanzlichen Fasern an. In der Regel tritt dieser Fehler am deutlichsten auf, wenn man die mit Wasser getränkte Wolle langsam eintrocknen läßt.

Eine Probe auf Wasserechtheit gestaltet sich für Baumwolle ganz analog wie für Wolle. Dabei läßt sich voraussehen, daß diejenigen Baumwollfarbstoffe, welche zwar direkt auf die Faser aufgefärbt werden, bei denen aber das Verteilungsgleichgewicht zwischen Faser und Flotte durch die Gegenwart von aussalzenden Hilfsstoffen stark beeinflußt wird, nämlich die sogenannten Salzfarben, beim Zusammenbringen mit Wasser, also unter erheblich zuungunsten der Faser veränderten Bedingungen, beträchtlich bluten, dabei etwa gleichzeitig vorhandene weiße Wolle, Seide oder Baumwolle merklich anfärben und mithin keinen sonderlich hohen Grad von Wasserechtheit aufweisen können.

4. Die Reibechtheit.

Diese festzustellen ist deshalb von Interesse, weil, wie bei der Beschreibung der Färbemethoden im Abschnitt VI an zahlreichen Stellen erwähnt wurde, die mangelhafte Ausführung der Färbeverfahren in vielen Fällen eine ungenügende Reibechtheit verursacht, während der Farbstoff selbst, bei sachgemäßer Ausführung des Färbeverfahrens, allen Ansprüchen nach dieser Richtung genügt. Daneben aber gibt es tatsächlich Farbstoffe, die auch bei noch so großer Vorsicht — soweit dieselbe bei den in technischem Maßstabe auszuführenden Operationen verlangt werden kann — keine befriedigenden Ergebnisse erzielen lassen, so daß die Ausfärbungen, wenn sie beim Gebrauch mit anders gefärbten oder weißen Stoffen in innige Berührung kommen, wie z. B. die Oberkleidung mit der Leibwäsche usw., in sehr unerquicklicher Weise zu schwer entfernbaren Flecken Veranlassung geben. Die Probe wird in einfacher Weise dadurch ausgeführt, daß man mit der Ausfärbung auf einer glatten Leinwand etwa 20 mal kräftig hin- und herreibt. Die Leinwand soll danach rein weiß erscheinen.

5. Die Walkechtheit.

Sie kommt fast ausschließlich für Wolle in Betracht und ist deshalb von Bedeutung, weil ein großer Teil der „in der Wolle“ oder „im Stück“ gefärbten Wollengewebe dem Walkprozeß unterworfen wird, um sie durch Verfilzung der Fasern in Tuch überzuführen. Hierbei müssen die Färbungen unter Umständen einer stundenlangen Behandlung mit ziemlich starker Seifenlösung (bis zum Höchstbetrag von 100 g Seife im Liter, eventuell unter Zusatz von 5 g Soda) widerstehen, und zwar bei etwa 30—40°, da durch die kräftige mechanische Einwirkung der Walkmaschine auf die Gewebe eine merkliche Temperatursteigerung hervorgerufen wird. Bei der Prüfung auf Echtheit wird, ebenso wie bei den Wasch- und Wasserproben, die Wolle mit weißer Wolle, Baumwolle und Seide zusammen der Handwalke unterworfen unter den oben erwähnten, dem Großbetrieb möglichst angepaßten Bedingungen.

6. Die Schweißechtheit.

Ein Mangel dieser Echtheitseigenschaft macht sich, wie jedem bekannt, sehr unangenehm dadurch geltend, daß nicht nur das mit dem unechten Farbstoff gefärbte Gewebe in sehr empfindlicher Weise Ton und Aussehen verändert, sondern es findet daneben auch ein Abbluten auf die Leibwäsche und andere Kleidungsstücke statt. Eine zuverlässige Prüfung ist eigentlich nur dadurch möglich, daß man das mit dem zu prüfenden Farbstoff gefärbte Gewebe längere Zeit hindurch einer wirklichen Schweißprobe unterwirft. Man ersetzt sie jedoch vielfach, da Schweiß sowohl saure als auch alkalische Reaktion aufweisen kann, durch eine Prüfung des Verhaltens der Farbstoffe gegen verdünnte Essigsäure oder gegen Ammoniak, indem man die Färbungen in ein Essigsäurebad von 2—3° Bé einlegt, oder sie mit ganz verdünntem Ammoniak durchtränkt und zwischen weißer Baumwolle bügelt. In beiden Fällen sollen die Färbungen unverändert bleiben.

7. Die Alkaliechtheit.

Sie betrifft die etwaigen Änderungen des Farbentons durch alkalische Flüssigkeiten. Die Probe wird bei Wolle in der Weise ausgeführt, daß man die Färbung mit Sodalösung von 10° Bé gründlich durchtränkt, dann ausdrückt und ohne zu waschen trocknet. Bei Baumwolle verwendet man gleichfalls eine 10%ige Soda- oder

eine etwa gleichstarke Ammoniaklösung. Man taucht das Gewebe ein und stellt fest, ob nach kurzem Verweilen (einige Minuten) Veränderungen der Färbung zu beobachten sind.

8. Säureechtheit.

Sie bildet das Analogon der Alkaliechtheit und wird bei Wolle in sehr einfacher Weise geprüft durch Beträufeln der Färbungen mit etwa 10 %iger Salzsäure. Die Veränderungen treten bei der schweren Benetzbarkeit der Wolle erst nach einiger Zeit ein, und man kann sich daher erst nach etwa 2 Stunden ein endgültiges Urteil über die Echtheit bilden. Bei Baumwolle, die sich wesentlich leichter netzt, läßt sich die Wirkung der Säure (3—4 %ige Salzsäure oder Essigsäure von 8° Bé) viel rascher, etwa nach 1/4 Stunde, mit Sicherheit erkennen.

Beim Färben der Wolle mit Säurefarbstoffen ist bisweilen von Wichtigkeit die Feststellung, wie sich der Farbstoff beim Kochen in stark sauren Bädern verhält. Bei einzelnen Farbstoffen nämlich kann man beobachten, daß sie je nach der Dauer des Färbeprozesses eine mehr oder minder weitgehende Veränderung erleiden, sich „verkochen", ein Umstand, der ihre technische Verwendung in der Regel ausschließt.

In der Halbwollfärberei bedarf es, zur Erzielung einer vollkommenen Gleichheit des Farbentons auf der Wolle und der Baumwolle, vielfach einer Nachfärbung (Überfärbung) der Wolle mit sauren Farbstoffen. In diesem Falle ist von Wichtigkeit die sogenannte „Säure-Kochechtheit", d. h. das Verhalten des auf der Baumwolle befindlichen Farbstoffes im kochenden sauren Bade. Es darf beim Überfärben der Farbstoff von der Baumwollfaser nicht merklich heruntergehen.

In beiden Fällen sind die Echtheitsproben den tatsächlichen Verhältnissen nach Möglichkeit anzupassen.

Register.

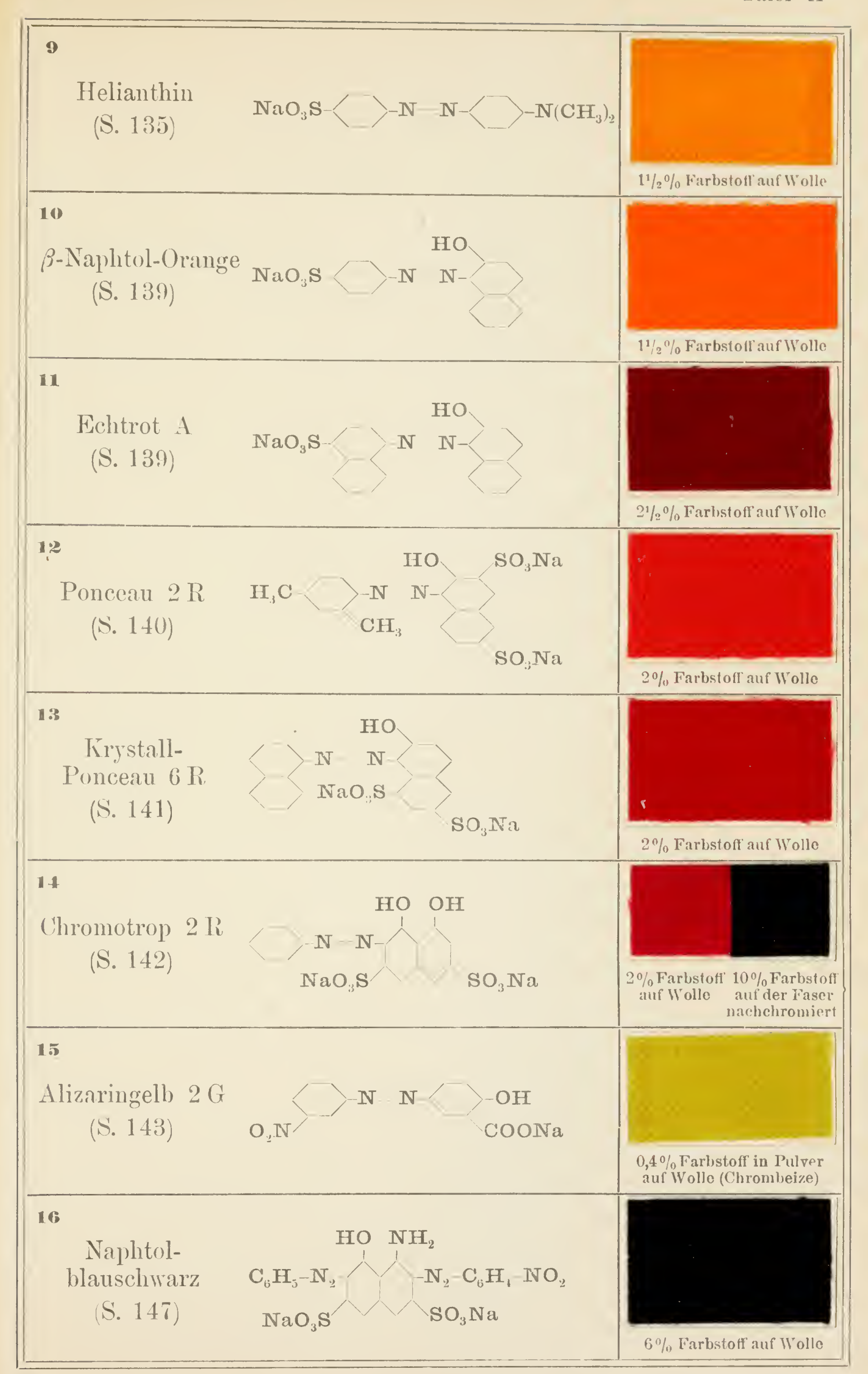
Färbungen



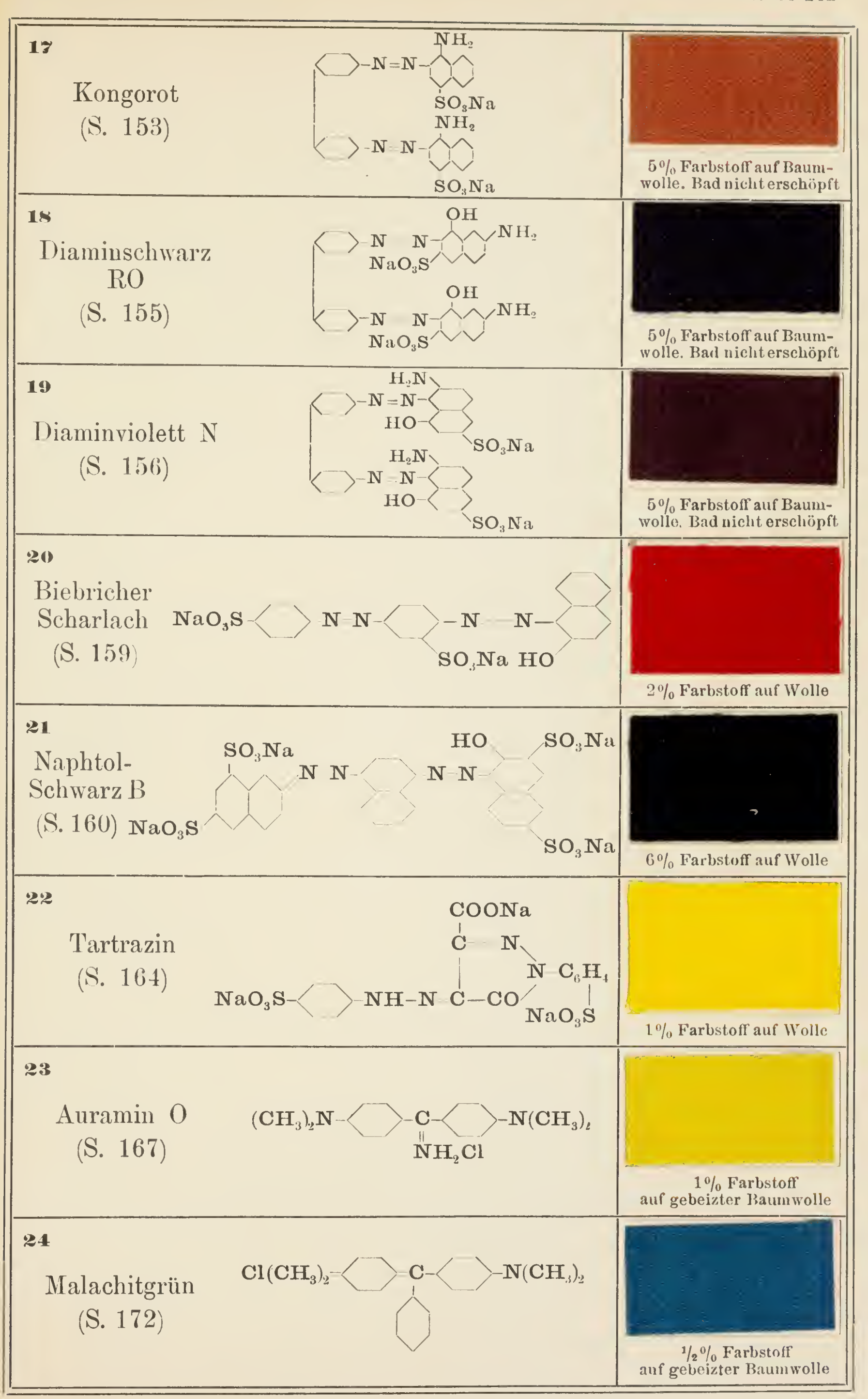
Nr.	Farbstoff	Formel	Ausfärbung
1	Solidgrün = Dinitroso-Resorcin (S. 108)	N·OH, O, O, N·OH	Wolle, 5% Farbstoff, auf Fe-Beize
2	Aurantia (S. 110)	NO_2 O_2N, O_2N–, NH, –NO_2, NO_2 O_2N	Wolle, 1% Farbstoff
3	Pikrinsäure (S. 111)	OH, O_2N, NO_2, NO_2	5% Farbstoff auf Wolle (Bad nicht erschöpft)
4	Naphtolgelb = Martiusgelb (S. 113)	ONa, NO_2, NO_2	3/4% Farbstoff auf Wolle
5	Naphtolgelb S (S. 114)	ONa, NaO_3S, NO_2, NO_2	1% Farbstoff auf Wolle
6	Chrysoidin (S. 132)	H_2N, NH_2, N = N–	1½% Farbstoff auf gebeizter Baumwolle
7	Säuregelb (S. 133)	NaO_3S–, –N = N–, –NH_2, SO_3Na	1% Farbstoff auf Wolle
8	Diphenylamin-Orange (S. 134)	NaO_3S–, N = N, NH–	3/4% Farbstoff auf Wolle

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig




9
Helianthin
(S. 135)
NaO_3S N N $N(CH_3)_2$
$1^1/_2$ % Farbstoff auf Wolle
10
β-Naphtol-Orange
(S. 139)
NaO_3S N N HO
$1^1/_2$ % Farbstoff auf Wolle
11
Echtrot A
(S. 139)
NaO_3S N N HO
$2^1/_2$ % Farbstoff auf Wolle
12
Ponceau 2 R
(S. 140)
H_3C CH_3 N N HO SO_3Na SO_3Na
2 % Farbstoff auf Wolle
13
Krystall-
Ponceau 6 R
(S. 141)
N N HO NaO_3S SO_3Na
2 % Farbstoff auf Wolle
14
Chromotrop 2 R
(S. 142)
N N HO OH NaO_3S SO_3Na
2 % Farbstoff auf Wolle
10 % Farbstoff auf der Faser nachchromiert
15
Alizaringelb 2 G
(S. 143)
O_2N N N OH COONa
0,4 % Farbstoff in Pulver auf Wolle (Chrombeize)
16
Naphtol-
blauschwarz
(S. 147)
HO NH_2 $C_6H_5-N_2$ $-N_2-C_6H_4-NO_2$ NaO_3S SO_3Na
6 % Farbstoff auf Wolle





Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig



Nr.	Farbstoff	Formel	Ausfärbung
25	Parafuchsin (S. 181)	ClH$_2$N=⟨⟩=C–⟨⟩–NH$_2$; –⟨⟩–NH$_2$	$^1/_2$ % Farbst. auf Wolle; $^1/_2$ % Farbst. auf gebeizter Baumwolle
26	Kristallviolett (S. 182)	Cl(CH$_3$)$_2$=⟨⟩=C–⟨⟩–N(CH$_3$)$_2$; –⟨⟩–N(CH$_3$)$_2$	$^3/_4$ % Farbst. auf Wolle; 1 % Farbst. auf gebeizter Baumwolle
27	Anilinblau (S. 184)	Cl; C$_6$H$_5$·NH=⟨⟩=C(–⟨⟩–NH·C$_6$H$_5$)$_2$	$1^1/_2$ % Farbstoff auf Seide
28	Pyronin G (S. 190)	Cl; (CH$_3$)$_2$N, O, N(CH$_3$)$_2$, CH	3 % Farbstoff auf gebeizter Baumwolle
29	Rhodamin B (S. 194)	Cl; (C$_2$H$_5$)$_2$N, O, N(C$_2$H$_5$)$_2$, C, COOH	0,4 % Farbstoff auf Wolle
30	Fluoresceïn (S. 203)	O, O, OH, C, COOH	2 % Farbstoff auf Seide
31	Eosin A (S. 204)	Br, Br, O, O, ONa, Br, C, Br, COONa	$^1/_2$ % Eosin A auf Wolle
32	Alizarin (S. 210)	CO, OH, OH, CO	12 % Farbst. in Teig auf Al-Beize; 12 % Farbst. in Teig auf Cr-Beize



Nr.	Farbstoff	Formel	Färbung
33	3-Nitroalizarin (S. 211)		Wolle, 18 % Farbstoff in Teig auf Tonerdebeize
34	3-Amino-Alizarin (S. 212)		2 % Farbstoff auf Al-Beize; 2 % Farbstoff auf Cr-Beize
35	Alizarinblau (S. 214)		Wolle, 8 % Farbstoff in Teig auf Chrombeize
36	Anthragallol (S. 216)		Wolle, 5 % Farbstoff in Teig auf Cr-Beize
37	Purpurin (S. 217)		1 % Farbstoff auf Baumwolle (Al-Beize)
38	Anthracenblau WR (S. 221)		13 % Farbstoff in Teig auf Cr-gebeizter Wolle
39	Indanthren (S. 227)		10 % Farbstoff in Teig auf Baumwolle
40	Naphtazarin = Alizarinschwarz (S. 232)		Wolle, 20 % Farbstoff in Teig auf Cr-Beize

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig



Nr.	Farbstoff	Konstitution	Färbung
41	*α*-Naphtolblau (S. 239)	$(CH_3)_2N$– –N– O	Farbstoff auf Baumwolle
42	Flavindulin (S. 247)	N, N, Cl	2 % Flavindulin auf gebeizter Baumwolle
43	Safranin T (S. 248)	H_3C, N, CH_3, H_2N, N, NH_2, Cl	2 % Safranin auf gebeizter Baumwolle
44	Meldolablau (S. 254)	N, $(CH_3)_2N$, O, Cl	1½ % Farbstoff auf gebeizter Baumwolle
45	Methylenblau (S. 262)	N, $(CH_3)_2N$, S, $N(CH_3)_2$, Cl	1½ % Farbstoff auf gebeizter Baumwolle
46	Primulin (S. 267)	Sulfonsäure von: N, C, S, N, C, S, NH_2, H_3C	5 % Farbstoff auf Baumwolle
47	Immedialschwarz F F extra (S. 272)	Konstitution unbekannt	11 % Farbstoff auf Baumwolle
48	Schwefelschwarz T (S. 272)	Konstitution unbekannt	8 % Farbstoff auf Baumwolle



Nr.	Farbstoff	Formel	Ausfärbung
49	Chinolingelb S (S. 278)	Sulfonsäure der Verbindung:	$1^1/_2$ % Farbstoff auf Wolle
50	Akridingelb (S. 279)		2 % Farbstoff auf gebeizter Baumwolle
51	Benzoflavin (S. 280)		2 % Farbstoff auf gebeizter Baumwolle
52	Indigo (S. 291)		Indigo auf Wolle auf Baumwolle
53	Thioindigoscharlach R (S. 293)		Thioindigoscharlach auf Wolle auf Baumwolle
54	Thioindigorot B (S. 295)		Thioindigorot auf Wolle auf Baumwolle

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig

